

PRODUCTION D'HYDROGÈNE DANS UN RÉACTEUR MICROSTRUCTURÉ. COUPLAGE THERMIQUE ENTRE LE STEAM REFORMING ET L'OXYDATION TOTALE DU MÉTHANOL

THÈSE N° 2830 (2003)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ SCIENCES DE BASE

Institut de sciences des procédés chimiques et biologiques

SECTION DE CHIMIE ET GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Pierre REUSE

ingénieur chimiste diplômé EPF
de nationalité suisse et originaire d'Orsières (VS)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. A. Renken, directeur de thèse
Dr O. Goerke, rapporteur
Prof. M. Matlosz, rapporteur
Dr M. Rossi, rapporteur

Lausanne, EPFL
2003

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire du Génie de la Réaction Chimique de l'EPFL entre avril 2000 et juillet 2003. Je tiens à remercier le Pr Albert Renken pour l'opportunité qu'il m'a donnée.

Je garde en bon souvenir les bières partagées lors de nos (trop) nombreux voyages.

Je remercie les docteurs Liouba Kiwi-Minsker, Dmitri Boulouchev pour l'assistance scientifique ainsi qu'Igor Iouranov pour avoir toujours gardé un œil critique sur mon travail en tant que collègue de bureau (bon, également pour les bouteilles de vodka ramenées du pays).

Merci à Edi Casali et Antonella Udriot pour toutes les mesures effectuées,
Pascal Tribolet pour son excellent travail pratique de diplôme ainsi que
Ian Walford pour les coups de main indispensables en fin de thèse.

Je remercie tous les participants du projet BMBF « Wasserstoffherzeugung in Mikrosystemen »
avec qui j'ai eu de nombreux contacts enrichissants ainsi que les membres
du jury de thèse qui ont pris le temps de lire ce manuscrit.

Merci à tous les anciens doctorants qui m'ont donné les coups de main nécessaires au démarrage
de ma thèse. Merci à toute l'équipe des ateliers de mécanique et d'électronique et en particulier
à Gérard qui a toujours été indulgent envers les plans que je lui soumettais.
Merci à Mme Anken, Sara et Lionel pour le support administratif.

A tous mes camarades : Fabio, Eric J.J., Chrystèle la Gamelle, Pacal, Petra et Kim, je souhaite
bonne chance pour la fin de leur thèse et les remercie pour les coups de main, les discussions
pseudo-scientifiques, les doutes et les victoires sur les pas de vis récalcitrants !

A tous les autres, qui ont partagé mes soucis, mes mauvaises blagues et mes délires,
je dis un grand merci. Merci Béatrice, Ilaria, ma Laurence, Justyna, Elena,
Nicolas, Ivan (le meilleur colocataire du monde), Frédéric, Sophie,
Marie-Agnès, Benoît, Philip, Mélanie, Antonella, Christophe...
Que survive l'esprit de la cafétéria ou que je trépasse !

Merci enfin à Sœur de moi, à ma maman et mon papa qui m'ont toujours soutenu quoi qu'il
arrive. Merci de m'avoir donné la possibilité de faire ce que j'aimais dans la vie !



Les Celtiques, Hugo Pratt

Le but principal de ce travail a consisté à mettre en œuvre, dans un réacteur microstructuré à deux passages, les réactions de steam reforming du méthanol et d'oxydation totale du méthanol, afin de créer un réacteur globalement autotherme pour la production d'hydrogène.

Ce dernier est produit à des températures relativement basses (~ 250 °C) et avec une fraction molaire de monoxyde de carbone faible (~ 1 %), par steam reforming du méthanol. L'hydrogène ainsi formé est un bon candidat – après élimination du CO, par exemple par oxydation préférentielle – pour alimenter une pile à combustible afin de fournir de l'électricité à des systèmes mobiles. Le steam reforming du méthanol est une réaction endothermique, il est de ce fait nécessaire de lui fournir de l'énergie. C'est le rôle de l'oxydation totale du méthanol qui est une réaction fortement exothermique. Afin d'assurer un bon transfert de chaleur entre ces deux réactions, un réacteur microstructuré a été employé. Ces structures, aux dimensions micrométriques, sont bien connues pour leurs capacités de transfert de chaleur bien supérieures aux échangeurs classiques. De plus, ces structures présentent des avantages, par rapport aux réacteurs traditionnels, qui sont intéressantes dans le cas présent, notamment une distribution de temps de séjour très proche de celle d'un réacteur piston, ce qui permet de garder de hautes sélectivités pour des réactions complexes, ainsi qu'un faible temps de séjour qui permet d'effectuer des variations rapides des conditions expérimentales.

Au chapitre 4 sont présentés les concepts qui ont permis d'amener le catalyseur dans les canaux microstructurés. Un catalyseur Cu/Zn/Al provenant de Süd-Chemie a été transformé à l'aide d'un moulin à attrition en une suspension de nanoparticules dans de l'isopropanol. Une fine couche (~ 5 μm) de catalyseur a été ensuite formée sur les parois des canaux microstructurés. Quelques tests ont été effectués afin de caractériser l'adhésion de cette couche. Son influence sur la distribution de temps de séjour a également été mise en évidence montrant qu'elle permettait quand bien même de conserver des nombres de Bodenstein aux alentours de 50.

Le chapitre 5 est consacré à la réaction de steam reforming du méthanol, source de l'hydrogène désiré. Une analyse cinétique conduite selon les méthodes différentielle et intégrale a permis de mettre en évidence une inhibition de la vitesse de réaction par l'hydrogène, produit principal. L'ordre de réaction déterminé vaut -0.2 . L'influence de l'eau sur la vitesse de réaction est négligeable (ordre partiel : 0.1) tandis que le méthanol a un ordre partiel positif de 0.7 . Une constante de vitesse de $5.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 200 °C et une énergie d'activation de $76.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ permettent de décrire complètement cette cinétique de réaction. Au travers de comparaisons, nous avons montré que ce catalyseur déposé dans des microcanaux avait une vitesse initiale, pour le steam reforming, supérieure de 30 % au catalyseur original en lit-fixe. Ainsi le procédé de modification du catalyseur, afin de pouvoir le déposer dans des canaux

microstructurés, ne diminue pas son activité. Ceci a également été montré en comparant nos résultats avec ceux publiés dans la littérature pour des catalyseurs similaires. La sélectivité pour le CO_2 reste haute et constante puis baisse lorsque la conversion approche 90 %. Afin de garder une haute sélectivité, il est possible de travailler avec un excès d'eau par rapport au méthanol. Un rapport molaire de 1.2 est un bon compromis entre sélectivité et coût énergétique lié à l'évaporation de l'eau supplémentaire. Il est également avantageux de travailler à des taux de conversions proches de 90 %, ceci afin de bénéficier de la haute sélectivité mais également pour ne pas travailler dans un domaine de conversion où la vitesse de la réaction est basse – à cause notamment de l'inhibition par l'hydrogène – et la performance plus faible. Enfin, nous avons montré que ce catalyseur à base de cuivre se désactivait sur une centaine d'heures à une température de 300 °C. Un modèle cinétique de désactivation pour les températures comprises entre 300 °C et 330 °C a été établi.

Au chapitre 6, la réaction d'oxydation totale a été étudiée. Un catalyseur à base de cobalt a été développé afin de permettre de synchroniser les températures des deux réactions. En effet, il faut que la température maximale de la réaction de steam reforming, permettant d'assurer une durée de vie suffisante au catalyseur, soit supérieure à la température minimale pour assurer une oxydation totale du méthanol. Une étude cinétique a permis de calculer des ordres partiels égaux pour le méthanol et l'oxygène (0.67), une constante de vitesse à 230 °C de $5.45 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}^{-0.33} \cdot \text{m}^4 \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$ et une énergie d'activation de $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le catalyseur utilisé pour la réaction de steam reforming du méthanol est également actif pour la réaction d'oxydation totale, malheureusement la température minimale pour assurer une oxydation complète n'est pas compatible avec la température de travail de la réaction de steam reforming.

Le chapitre 7 présente les résultats obtenus lors du couplage des deux réactions étudiées dans les chapitres précédents. Les nombreuses connexions et câbles nécessaires au fonctionnement du réacteur n'ont pas permis d'assurer un comportement autotherme. Dès lors un chauffage constant, non régulé, a été utilisé afin de compenser les pertes thermiques. En couplant les deux réactions et en étudiant la réponse dynamique du réacteur (température et conversion de la réaction de steam reforming) lors de l'arrêt et du démarrage de la réaction d'oxydation, nous avons constaté que la température pouvait monter de 10 °C en 60 secondes et que la conversion du méthanol pour la réaction de steam reforming suivait l'évolution de la température. Ce réacteur a ainsi une très bonne dynamique et répond rapidement aux changements de conditions réactionnelles. Lors de la variation du sens de couplage (co-courant, contre-courant) nous avons noté une importante différence de conversion. En effet, la conversion est supérieure en contre-courant par rapport au mode co-courant. De plus, en mode contre-courant la sélectivité reste très haute jusqu'à des taux de conversion proches de 100 %.

The aim of this work was to operate the steam reforming of methanol and the total oxidation of methanol in a microstructured two-passage reactor.

The steam reforming enables the production of hydrogen at relatively low temperatures (250 °C) with only a small amount of carbon monoxide ($\sim 1\%$). After a cleaning step (CO preferential oxidation, for example), this hydrogen would be a good feed for a fuel cell to produce electricity for mobile applications. Steam reforming is an endothermic reaction. The energy needed to run this reaction is produced by the total oxidation, a strongly exothermic reaction. To allow an efficient heat transfer between these two reactions, a microstructured reactor was used. These structures, with dimensions in the micron range, are widely known to have far better heat transfer capacity than traditional heat exchangers. Furthermore, these structures have some unique features with respect to classical reactors. A narrow residence time distribution, close to that of a plug flow reactor, can be obtained, keeping selectivity high for complex reactions. Microstructured reactors also have small residence time, allowing very quick variations in the feed and experimental conditions.

In chapter 4, the concepts relating to the channel coatings will be presented. A Cu/Zn/Al catalyst provided by Süd-Chemie was transformed into a suspension of nanoparticles in isopropanol by using an attrition grinding apparatus. A thin layer ($\sim 5\ \mu\text{m}$) of catalyst was formed on the microchannel walls. Several tests were performed to characterize the adhesion of this layer. The influence of the layer on the residence time distribution was also investigated; it was possible to maintain Bodenstein numbers as high as 50.

Chapter 5 is focused on the steam reforming of methanol, the reaction that generates hydrogen. A kinetic analysis in differential and integral modes established that the rate of the reaction is inhibited by hydrogen, the main product of the reaction; the partial order is -0.2. The influence of water on the rate of reaction is negligible (partial order of 0.1), and methanol has a positive partial order of 0.7. A kinetic constant of $5.57 \cdot 10^{-6}\ \text{mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 200 °C and an activation energy of $73.9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ complete the description of the kinetics of the steam reforming. Throughout the comparisons, we showed that the catalyst coated in the microchannels has an initial rate for the steam reforming 30 % higher than the original catalyst in fixed bed. We can therefore conclude that the catalyst modification procedure does not diminish the catalyst activity. This was also shown by comparing our results with results available in the scientific literature for similar catalysts. CO_2 selectivity remains high and constant then decreases as 90 % conversion is approached. Working with an excess of water with respect to methanol contributes to keeping the selectivity high. A molar ratio of 1.2 is a good compromise between selectivity and increased energy costs due to the vaporization of the additional water. It's also

beneficial to work at conversions below 90 % to be in the high selectivity domain and to diminish the inhibiting influence of hydrogen. Finally, we showed that this catalyst deactivates over 100 hours at a temperature of 300 °C. A kinetic model for the deactivation at temperatures between 300 °C and 330 °C was established.

In chapter 6 the total oxidation of methanol was studied. A cobalt based catalyst was developed to allow the synchronization of the two reactions temperatures. The minimum temperature for complete conversion for the total oxidation reaction must clearly not exceed an acceptable working temperature for the steam reforming catalyst (i.e. a temperature that results in an acceptable catalyst lifetime). A kinetic analysis determined partial orders for methanol and oxygen as 0.67, the kinetic constant at 230 °C as $5.45 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}^{-0.33} \cdot \text{m}^4 \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$ and the activation energy as $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The copper based catalyst used for the steam reforming of methanol was also active for the total oxidation of methanol. Unfortunately the minimal temperature to ensure a total conversion was not compatible with the working temperature of the steam reforming.

In chapter 7, the results concerning the coupling of the two previously studied reactions are presented. The numerous fittings and cables necessary for the operation of the reactor didn't allow the reactor to be run in an autothermal mode. Therefore constant, not regulated, heating was used to compensate the thermal losses. By coupling the two reactions and by studying the dynamic response time of the reactor (temperature and conversion of the steam reforming reaction) at the time of stopping and starting the oxidation reaction, we've seen that the temperature increase was around +10 °C within 60 seconds and that the conversion for the steam reforming of the methanol fitted well with the temperature increase. This reactor also has good dynamics and responds quickly to feed variations. When the coupling mode was changed from co-current to counter-current we noticed a significant increase in conversion. Furthermore, selectivity in counter-current mode remained high, even for conversion approaching 100 %.

1	INTRODUCTION	5
1.1	CADRE DE LA THÈSE	5
1.1.1	DESCRIPTION	5
1.1.2	PARTENAIRES	5
1.2	OBJECTIFS	6
1.3	L'HYDROGÈNE COMME SOURCE D'ÉNERGIE	7
1.3.1	INTRODUCTION	7
1.3.2	PILES À COMBUSTIBLE	7
1.3.3	SOURCE D'HYDROGÈNE	8
1.3.4	ALIMENTATION DYNAMIQUE	12
1.4	CONCLUSION	12
2	PARTIE THÉORIQUE	13
2.1	MICROSTRUCTURES	13
2.1.1	CONCEPT GÉNÉRAL	13
2.1.2	METHODES DE FABRICATION	16
2.1.3	SYSTEMES EXISTANTS	17
2.1.4	CATALYSEUR EN REACTEUR MICROSTRUCTURE	19
2.2	STEAM REFORMING DU METHANOL	22
2.2.1	INTRODUCTION	22
2.2.2	CATALYSEURS	23
2.2.3	MECANISME REACTIONNEL DU STEAM REFORMING DU METHANOL SUR $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$	25
2.2.4	CINETIQUE DU STEAM REFORMING	27
2.2.5	RESEAU DE REACTIONS	27
2.2.6	DESACTIVATION	31
2.3	COUPLAGE EXO- ENDOTHERMIQUE	33
3	PARTIE EXPÉRIMENTALE	37
3.1	PRÉPARATION DES CATALYSEURS	37
3.1.1	CATALYSEUR À BASE DE CUIVRE POUR LE STEAM-REFORMING DU MÉTHANOL	37
3.1.2	CATALYSEUR À BASE DE CUIVRE POUR L'OXYDATION TOTALE DU MÉTHANOL	38
3.1.3	CATALYSEUR AU COBALT POUR L'OXYDATION TOTALE DU MÉTHANOL	39
3.2	SUPPORT POUR LE CATALYSEUR	39
3.2.1	PLAQUES MICROSTRUCTURÉES FOURNIES PAR LE CENTRE DE RECHERCHE DE KARLSRUHE	39
3.2.2	FIBRES METALLIQUES	40
3.2.3	PLAQUES AVEC PILIERS, MICRO LIT FIXE	40
3.3	DEPOSITION DU CATALYSEUR	41
3.3.1	MISE EN ŒUVRE POUR LE CATALYSEUR A BASE DE CUIVRE SUR LES PLAQUES MICROSTRUCTUREES	41
3.3.2	MISE EN ŒUVRE POUR LE CATALYSEUR A BASE DE CUIVRE SUR LES FIBRES METALLIQUES	41
3.3.3	MISE EN ŒUVRE POUR LE CATALYSEUR AU COBALT SUR LES PLAQUES MICROSTRUCTUREES	41
3.3.4	MISE EN ŒUVRE POUR LE CATALYSEUR A BASE DE CUIVRE SUR LES PLAQUES A PILIERS	42
3.4	REACTEURS	42
3.4.1	LIT FIXE	42
3.4.2	REACTEUR DE TEST POUR LES PLAQUES : TEST UNIT	42
3.4.3	K1 – REACTEUR A UN PASSAGE	43

3.4.4	K2 – REACTEUR DE COUPLAGE	44
3.5	BANC DE TEST	45
3.5.1	GENERALITES	45
3.5.2	L'ALIMENTATION	46
3.5.3	LE REACTEUR	46
3.5.4	L'ANALYTIQUE	46
3.6	PRODUITS EMPLOYES	50
3.7	EXPERIENCES EFFECTUEES	51
4	<u>COUCHE CATALYTIQUE – RÉSULTATS & DISCUSSION</u>	53
4.1	ANALYSE DES CATALYSEURS	53
4.2	ADHÉSION DE LA COUCHE CATALYTIQUE	54
4.2.1	INTRODUCTION	54
4.2.2	TESTS D'ADHÉSION	55
4.3	FORMATION DE LA COUCHE CATALYTIQUE	56
4.3.1	MÉTHODES DÉVELOPPÉES	56
4.3.2	ATTRITION DU CATALYSEUR G-66 MR	57
4.4	DISTRIBUTION DE TEMPS DE SÉJOUR	61
4.4.1	INTRODUCTION	61
4.4.2	HYDRODYNAMIQUE DANS LES MICROCANAU	61
4.4.3	DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE	63
4.4.4	INFLUENCE DE LA COUCHE CATALYTIQUE	66
5	<u>STEAM REFORMING DU MÉTHANOL – RÉSULTATS & DISCUSSION</u>	69
5.1	ANALYSE CINÉTIQUE DU STEAM REFORMING DU MÉTHANOL	69
5.1.1	ANALYSE CINÉTIQUE SELON LA MÉTHODE DIFFÉRENTIELLE	69
5.1.2	ANALYSE CINÉTIQUE SELON LA MÉTHODE INTÉGRALE	77
5.2	INFLUENCE DE L'ATTRITION SUR L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE	81
5.2.1	CALCUL DE LA VITESSE INITIALE	81
5.2.2	COMPARAISON DE LA VITESSE INITIALE	83
5.2.3	COMPARAISON DES VITESSES INITIALES NORMALISÉES	86
5.3	COMPARAISON DE L'ACTIVITÉ AVEC LES RÉSULTATS PUBLIÉS	87
5.4	COMPORTEMENT EN RÉGIME INTÉGRAL	90
5.4.1	SELECTIVITÉ EN FONCTION DE LA CONVERSION	90
5.4.2	PERFORMANCE EN FONCTION DE LA CONVERSION	94
5.4.3	PUISSANCE ÉLECTRIQUE THÉORIQUE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE	95
5.4.4	INFLUENCE DU RAPPORT EAU / MÉTHANOL	96
5.4.5	COUT ÉNERGETIQUE DU RAPPORT EAU/MÉTHANOL	98
5.4.6	DESACTIVATION DU CATALYSEUR À HAUTE TEMPÉRATURE	100
5.5	VARIATION DE LA FRACTION CATALYTIQUE	103
5.5.1	DÉFINITIONS	103
5.5.2	FRACTION CATALYTIQUE DES DIFFÉRENTES SOLUTIONS PROPOSÉES	106
5.5.3	FIBRES MÉTALLIQUES	107
5.5.4	PLAQUES À PILIERS	109
6	<u>OXYDATION TOTALE DU MÉTHANOL – RÉSULTATS & DISCUSSION</u>	113
6.1	CATALYSEUR À BASE DE CUIVRE	113
6.2	CATALYSEUR À BASE DE COBALT	116
6.2.1	EXPÉRIENCES EN LIT FIXE	116

6.2.2	EXPÉRIENCES EN RÉACTEUR MICROSTRUCTURÉ	117
6.2.3	ANALYSE CINÉTIQUE SELON LA MÉTHODE DIFFÉRENTIELLE	118
6.2.4	ORDRE PARTIEL DE L'OXYGÈNE EN RÉGIME INTÉGRAL	120
6.2.5	CONSTANTE DE VITESSE ET ÉNERGIE D'ACTIVATION	121

7	<u>COUPLAGE THERMIQUE STEAM REFORMING / OXYDATION TOTALE – RÉSULTATS & DISCUSSION</u>	123
----------	--	------------

7.1	INTRODUCTION	123
7.2	INSTALLATION POUR LE COUPLAGE	124
7.3	RÉACTEUR DE COUPLAGE	126
7.3.1	ÉTANCHÉITÉ DES DEUX PASSAGES	126
7.3.2	DÉPOSITION DU CATALYSEUR SUR LES PLAQUES MICROSTRUCTURÉES	127
7.3.3	MASSE MINIMALE DE CATALYSEUR	128
7.4	COMPORTEMENT THERMIQUE DU RÉACTEUR DE COUPLAGE K2	130
7.4.1	PERTES THERMIQUES DUES AU GAZ	130
7.4.2	DYNAMIQUE DE REFROIDISSEMENT	131
7.5	DIMENSIONNEMENT DU RÉACTEUR DE COUPLAGE	133
7.6	DYNAMIQUE DU COUPLAGE STEAM REFORMING – OXYDATION TOTALE	135
7.7	SENS DU COUPLAGE	137
7.7.1	COUPLAGE SR/TOX = 2	138
7.7.2	COUPLAGE SR/TOX = 10	139
7.7.3	COUPLAGE SR/TOX = ∞	140
7.8	SÉLECTIVITÉ EN FONCTION DU SENS DE COUPLAGE	142
7.8.1	SÉLECTIVITÉ EN CO-COURANT	142
7.8.2	SÉLECTIVITÉ EN CONTRE-COURANT	143
7.8.3	COMPARAISON DE LA SÉLECTIVITÉ AVEC LE RÉACTEUR À UN PASSAGE	145
7.8.4	MESURE DE LA SÉLECTIVITÉ AVEC LE DÉTECTEUR COSIP	146
7.9	INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS OBTENUS LORS DE LA VARIATION DE LA CONFIGURATION DE COUPLAGE	147
7.9.1	RÉSUMÉ	147
7.9.2	EXCLUSION D'UN « DISFONCTIONNEMENT » EXPÉRIMENTAL	148
7.9.3	CONCLUSION	149
7.10	PROFIL DE TEMPÉRATURE À L'INTÉRIEUR DU RÉACTEUR	149

8	<u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u>	155
----------	---	------------

8.1	CONCLUSION	155
8.2	PERSPECTIVES	156

9	<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	159
----------	-----------------------------	------------

10	<u>ANNEXES</u>	165
-----------	-----------------------	------------

11	<u>LISTE DES SYMBOLES</u>	169
-----------	----------------------------------	------------

1 Introduction

1.1 *Cadre de la thèse*

1.1.1 Description

Cette thèse s'inscrit dans un projet de recherche sur les réacteurs microstructurés. L'application particulière recherchée ici concerne la production d'hydrogène dans le but d'alimenter une pile à combustible. Ce projet est une coopération internationale sous l'égide du Ministère Allemand de la Recherche et de la Formation (BMBF : Bundesministerium für Bildung und Forschung) sous le contrat numéro 03D0072C/0. Le nom de ce projet reprend tous les éléments mentionnés ci-dessus : Wasserstoffherzeugung in Mikrosystemen.

La finalité de cette étude est donc de réaliser un réacteur microstructuré pouvant produire suffisamment d'hydrogène de haute pureté afin d'alimenter une pile à combustible fournissant une puissance électrique de 500 W. Deux réactions ont été étudiées, le steam reforming du méthanol et celui du méthane.

Les réacteurs microstructurés sont à même de répondre aux contraintes imposées : excellentes capacités de transfert de chaleur, temps de séjour très courts permettant un changement rapide des conditions réactionnelles, pertes de charges limitées en raison du régime laminaire avec néanmoins une distribution de temps de séjour étroite permettant de garder une haute sélectivité.

1.1.2 Partenaires

Les partenaires industriels sont les suivants :

- **Atotech Deutschland GmbH, Berlin.** Coordination du projet, développement de leurs propres systèmes microstructurés.
- **Mannesmann Pilotenwicklungsgesellschaft mbH, München** (puis Vodafone Pilotenwicklung, puis P21). Consultant pour les piles à combustible.
- **Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) GmbH,** Hauptabteilung Versuchstechnik, Karlsruhe. Conception et réalisation des réacteurs microstructurés.

Les partenaires universitaires sont les suivants :

- **Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Zentrum für Grenzflächenanalytik und Sensorik.** Développement d'un détecteur de monoxyde de carbone pour les faibles concentrations.

- **Technische Universität München, Physikdepartment E19.** Développement du catalyseur pour le steam-reforming du méthane et construction du banc d'essais.

De notre côté, **Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne – Laboratoire du Génie de la Réaction Chimique**, nous nous sommes occupés de la formation de la couche catalytique pour la réaction de steam reforming du méthanol, du développement du catalyseur de l'oxydation totale du méthanol et du dimensionnement des différents réacteurs ainsi que de la détermination des paramètres expérimentaux optimaux. Finalement, nous avons réalisé le couplage thermique entre le steam reforming et l'oxydation totale du méthanol. Ces développements se sont fait pour des réacteurs à l'échelle du laboratoire, le réacteur final dimensionné sur ces bases devant être testé à Munich.

1.2 Objectifs

Le couplage thermique entre le steam reforming et l'oxydation totale du méthanol dans un réacteur microstructuré constitue donc le but ultime de ce travail. Pour y parvenir plusieurs étapes intermédiaires doivent être atteintes.

- **Préparation d'une couche catalytique à partir d'un catalyseur déjà formulé.** La réaction de steam reforming du méthanol est bien connue et les différentes variables de préparation du catalyseur ont été optimisées par de nombreux industriels. La faisabilité de couches catalytiques à partir de catalyseurs déjà formulés sera étudiée.
- **Détermination des conditions réactionnelles optimales permettant de conduire la réaction de steam reforming de manière durable avec une faible production de monoxyde de carbone.** Les paramètres d'une conduite de la réaction seront déterminés afin de produire de l'hydrogène avec un faible pourcentage de monoxyde de carbone pendant toute la durée de vie du catalyseur.
- **Développement d'un catalyseur pour l'oxydation totale du méthanol à des températures compatibles avec celles du steam reforming.** La réaction de couplage thermique doit se dérouler à des conditions réactionnelles compatibles, notamment la température, à celles du steam reforming du méthanol. Un catalyseur qui permet de synchroniser ces deux températures doit être développé.
- **Etude des paramètres cinétiques des deux réactions – steam reforming et oxydation totale – afin de dimensionner le réacteur de couplage.** Le dimensionnement du réacteur de couplage ne peut se faire qu'en connaissant les paramètres cinétiques des deux réactions en jeu, c'est pourquoi ils seront déterminés.

Enfin

- **Couplage dans la même structure des réactions de steam reforming et d'oxydation totale.** Ce couplage sera effectué dans un réacteur spécialement construit et différents paramètres seront caractérisés, notamment la dynamique de cette microstructure ainsi que le sens de couplage.

1.3 L'hydrogène comme source d'énergie

1.3.1 Introduction

Depuis quelques mois le grand public fait connaissance avec l'hydrogène. De nombreux ouvrages de vulgarisation scientifique ont vu le jour, citons l'ouvrage de Jeremy Rifkin « The Hydrogen Economy » [1] ou encore le numéro d'octobre 2002 de « La Recherche » [2], plusieurs dossiers dans le journal « Science et Vie » de février 2003 [3]. Tous ces textes ont trait à l'hydrogène comme source énergétique remplaçant, dans un avenir proche, le pétrole. Les piles à combustible sont souvent mentionnées en combinaison avec l'hydrogène. Dans le monde scientifique, la prise de conscience s'est faite bien avant.

1.3.2 Piles à combustible

La NASA, dans les années 60, est à l'origine de l'essor de la recherche dans le domaine des piles à combustible. Il a fallu en effet développer de nombreuses solutions techniques afin de permettre la production d'électricité dans les fusées et les navettes spatiales. Depuis, les applications de cette technique de production d'énergie sont nombreuses et les projets pour intégrer des piles à combustible dans des ordinateurs portables, téléphones cellulaires, voitures automobiles et maisons familiales, ne manquent pas [4].

Il existe plusieurs sortes de piles à combustible. Elles se différencient par le type d'électrolyte qui sert au transfert des espèces chargées. Le tableau 1.1 résume les principales caractéristiques de quatre d'entre elles [5].

Tableau 1.1 : Caractéristiques de différentes piles à combustible.

<i>Electrolyte</i>	<i>Acide phosphorique</i>	<i>Carbonates fondus</i>	<i>Pile à oxydes solides</i>	<i>Membrane échangeuse de proton (PEMFC)</i>
Température de fonctionnement	~ 200 °C	650 °C	800 – 1000 °C	80 °C
Porteur de charge	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺
Catalyseur	Platine	Nickel	Perovskites	Platine
Efficacité	40 – 50 %	> 60 %	> 60 %	40 – 50 %

La pile à combustible à l'acide phosphorique est la technologie la plus développée à l'heure actuelle. Elle permet d'atteindre des puissances de 100 kW (1999) et a déjà été testée avec succès pendant des dizaines de milliers d'heures de fonctionnement. Ses principaux désavantages sont les faibles courant et tension produits par rapport aux autres types de piles. De plus, leurs masse et volume sont importants [6].

Les deux piles fonctionnant à hautes températures permettent de faire l'économie de métaux nobles. Le désavantage de ce genre de piles réside dans l'importante chaleur qui est dégagée vers l'environnement.

La pile à membrane échangeuse de proton a été pensée pour être mobile, au contraire des autres qui ne sont pas vraiment optimisées en ce sens. De plus, elle travaille à des températures compatibles avec des usages personnels (ordinateur portable, téléphone cellulaire).

La figure 1.1 présente de manière schématique une pile à membrane échangeuse de proton. Les demies réactions qui se déroulent à l'anode (1.1) et à la cathode (1.2) sont présentées ci-dessous.

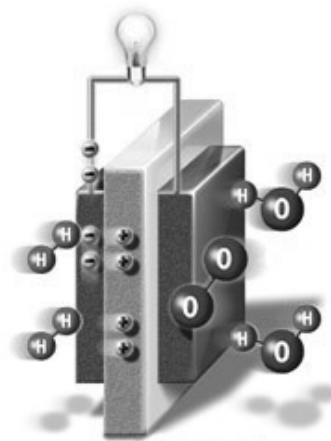


Figure 1.1 : Schéma d'une pile à combustible à membrane échangeuse d'ions (PEMFC).
© Hydrogen Energy Systems, Luebeck, Allemagne.

L'hydrogène est dirigé sur l'anode où sont abstraits les électrons, donnant naissance à des ions H^+ . Les électrons passent dans un circuit (sur la figure 1.1, une

lampe) et reviennent sur la cathode où ils se combinent avec l'oxygène et les ions H^+ ayant traversés la membrane. L'eau produite sert, en partie, à assurer une bonne humidification de la membrane. Un catalyseur en platine est ajouté sur les électrodes afin d'accélérer la réaction.

1.3.3 Source d'hydrogène

Pour toutes les applications mentionnées plus haut, il est nécessaire de disposer d'une source d'hydrogène. Le plus simple consiste à puiser dans un réservoir. L'hydrogène peut y être stocké sous pression ou encore liquéfié. Il peut également être combiné avec des alliages métalliques

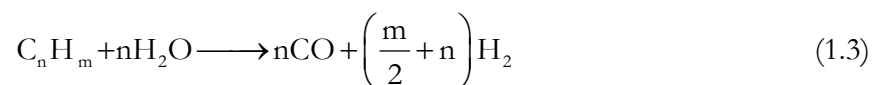
pour donner des hydrures métalliques. Ces structures peuvent emmagasiner de l'hydrogène de manière réversible jusqu'à 2 %_{masse}.

Le stockage d'hydrogène dans un réservoir est une très bonne solution pour des applications stationnaires. Lorsqu'il s'agit d'emploi embarqué, comme la propulsion automobile, le stockage de gaz se heurte à trois difficultés [7, 8].

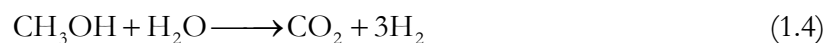
- Technique : Le stockage d'hydrogène sous pression pose de nombreux problèmes techniques. Il faut pouvoir assurer la sécurité des véhicules embarquant un réservoir sous pression, notamment en cas d'accident. Ceci pose un problème de conception des réservoirs. De plus, lorsque l'hydrogène est stocké sous forme liquide, une certaine perte est inévitable à cause de l'évaporation.
- Economique : L'infrastructure nécessaire à la distribution d'hydrogène est à construire entièrement. Il est cependant possible d'utiliser le réseau de gaz naturel existant afin de produire de l'hydrogène – par steam reforming du méthane – de manière plus décentralisée.
- Sécuritaire : Le grand public n'est pas prêt à voyager avec 50 litres d'hydrogène stockés à 300 bars dans le coffre.

La production d'hydrogène in situ est la solution qui est préférée par les constructeurs automobiles. Elle a l'avantage de résoudre partiellement ou d'atténuer fortement les trois problèmes énoncés ci-dessus. L'hydrogène peut donc être produit à partir de matières premières riches en hydrogène, telles que méthanol, méthane, éthanol ou essence. Ces matières premières sont aujourd'hui abondantes, notamment le méthane (et donc aussi le méthanol, ce dernier pouvant être produit à partir du méthane). Brown [9] compare ces différents produits pour la production d'hydrogène destiné à la propulsion de voitures équipées de piles à combustible.

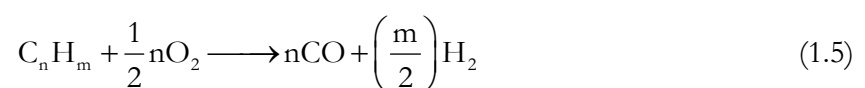
Tous ces composés se prêtent à la production d'hydrogène, soit par steam reforming,



(le méthanol réagit selon un mécanisme propre qui produit exclusivement du dioxyde de carbone.)



soit par oxydation partielle. Pour les alcanes l'équation générale est la suivante.



Pour chaque réactif, sont indiqués dans le tableau 1.2, la fraction molaire d'hydrogène, une fois les produits liquides à température ambiante soustraits, la fraction molaire typique de monoxyde

de carbone ainsi que le domaine de températures de travail. A l'aide de ce tableau, il est possible de distinguer un réactif parmi les autres qui peut devenir la source d'hydrogène la plus prometteuse pour la production d'hydrogène embarquée.

Tableau 1.2 : Caractéristiques principales de la production d'hydrogène par steam reforming et oxydation partielle pour quelques réactifs riches en hydrogène. Tableau tiré de [9].

<i>Procédé</i>	<i>Fraction molaire de H₂ – fraction sèche. [%_{mol}]</i>	<i>Fraction molaire de CO dans les produits (uniquement la réaction considérée) [%_{mol}]</i>	<i>Température de la réaction [K]</i>
Steam reforming du ...			
Méthane	78.0	11.2	1000 – 1100
Méthanol	71.9	0.8	500 – 560
Ethanol	71.5	10 – 14	~800 – 1000
Essence, diesel, fioul	73.3	20.0	1000 – 1150
Oxydation partiel du ...			
Méthane	46.3	20.0	1500 – 1600
Essence, diesel, fioul	34.0	25.0	1150 – 1900

La fraction molaire d'hydrogène est un paramètre important pour le fonctionnement de la pile à combustible. Si cette valeur est trop basse, comme dans le cas de l'hydrogène produit par les réactions d'oxydations partielles, l'efficacité de la pile va s'en ressentir. La conséquence immédiate de ce faible pourcentage sera une augmentation de la taille de la pile pour permettre d'atteindre une puissance similaire. La réaction d'oxydation partielle ne se prête donc pas vraiment à la production de l'hydrogène lorsque ce dernier est employé avec une pile à combustible [9].

Comme le montre la deuxième colonne de ce tableau, la fraction molaire de monoxyde de carbone la plus faible est obtenue lors du steam reforming du méthanol (équation 1.4). Le CO est un poison pour le catalyseur de la pile à combustible et plus particulièrement de la pile PEMFC. En effet, la température de travail de cette pile étant de ~ 80 °C, l'adsorption de monoxyde de carbone sur le catalyseur en platine y est irréversible et en diminue fortement l'activité.

Pour toutes les autres réactions, il est nécessaire de procéder à une étape de nettoyage du gaz avant de l'envoyer sur la pile à combustible. Ceci est réalisable par la réaction de water gas shift qui transforme le monoxyde de carbone en CO₂.



Afin que l'équilibre soit déplacé vers les produits, il faut travailler à de basses températures, typiquement 200 °C. Ceci a pour conséquence la nécessité d'un second réacteur, pour réaliser la réaction de water gas shift.

Afin d'abaisser la fraction molaire de monoxyde de carbone jusqu'à un seuil tolérable de 50 ppm [5], une seconde étape est nécessaire. L'oxydation préférentielle du CO est la réaction de choix [10, 11]. Cette réaction, catalysée par des métaux nobles, est capable d'enlever toute trace de monoxyde de carbone si sa fraction molaire initiale n'excède pas 1 – 2 % [12].

L'équation de la réaction d'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone est la suivante :



Lors de cette réaction, un peu d'hydrogène est oxydé selon l'équation 1.8 pour former de l'eau.



Cette perte d'hydrogène, due à l'élimination du monoxyde de carbone, est cependant faible car la fraction molaire de CO est petite [13].

Il y a deux températures de réaction qui se prêtent particulièrement bien pour exploiter cette oxydation préférentielle. Soit cette réaction se fait à la même température que la réaction de steam reforming du méthanol (200 °C – 250 °C) [14], soit à la température de travail de la pile à combustible (~80 °C). Pour opérer à cette dernière température, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs à base d'or tels que Au sur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Selon Kahlich et al. [15], l'activité de ce catalyseur est identique à l'activité d'un catalyseur Pt sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 200 °C. Ils montrent encore que la sélectivité pour la réaction 1.7 face à la réaction 1.8 augmente en diminuant la température, indiquant une énergie d'activation apparente plus élevée pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

Il est possible, pour les produits de la réaction de steam reforming du méthanol, de passer directement à cette dernière étape de purification (sans l'étape de water gas shift) car, comme le montre le tableau 1.2, la fraction molaire de monoxyde de carbone est inférieure à 0.8 %_{mol}. Ceci a pour conséquence de réaliser une économie importante sur la complexité du procédé.

Le méthanol, au travers de la réaction de steam reforming, est donc le meilleur candidat pour produire de l'hydrogène à l'usage d'une pile à combustible.

1.3.4 Alimentation dynamique

Pour permettre de propulser une voiture à l'aide d'une pile à combustible, il est nécessaire de produire de l'hydrogène de manière dynamique afin de pouvoir répondre à des variations rapides de la consommation [16]. Cela se traduit, dans le domaine du génie de la réaction chimique, par un temps de séjour faible dans le réacteur de steam reforming et une distribution de temps de séjour étroite. Les réacteurs microstructurés, de part leurs tailles et leurs comportements hydrodynamiques caractéristiques, permettent d'obtenir ces temps de séjour très faibles et ce comportement proche du réacteur piston.

Comme le montre le tableau 1.2, la réaction de steam reforming du méthanol se déroule à une température aux alentours de 225 °C, il est donc nécessaire de chauffer le réacteur. Utiliser un chauffage électrique serait dénué de bon sens, il est donc préférable de brûler du méthanol afin d'utiliser l'importante chaleur dégagée par cette réaction. Afin d'obtenir le meilleur transfert de chaleur possible il faut combiner les deux réacteurs. Les microstructures permettent de réaliser ce couplage thermique.

1.4 Conclusion

Ainsi le steam reforming du méthanol est la réaction de choix pour produire de l'hydrogène qui va être utilisé avec une pile à combustible. Lorsque cette réaction est conduite dans un réacteur microstructuré il est possible de bénéficier des avantages de ces structures et notamment de coupler la réaction endothermique de reforming avec une réaction exothermique pour assurer une enthalpie globale neutre.

Après un aperçu de la littérature sur le domaine de travail étudié ici, les méthodes et techniques employées sont décrites au chapitre 3. Puis est présentée au chapitre 4, la façon dont le catalyseur est introduit dans un réacteur microstructuré. Le chapitre 5 regroupe les résultats de l'étude de la réaction de steam reforming du méthanol qui permet la production d'hydrogène. Cette réaction a été étudiée intensivement dans des réacteurs classiques et microstructurés. Le chapitre 6 concerne la réaction d'oxydation totale du méthanol qui apporte la chaleur nécessaire à la réalisation de la réaction de steam reforming. Enfin, le chapitre 7 présente les résultats obtenus en combinant les deux réactions dans un réacteur microstructuré à deux passages qui permet de réaliser le couplage thermique désiré.

2 Partie théorique

2.1 *Microstructures*

2.1.1 Concept général

Les systèmes microstructurés tels que micro-mélangeur, micro-échangeur de chaleur, réacteur microstructuré ont été introduits dans les sciences du génie chimique il y a une dizaine d'années [17]. Quatre concepts sont classiquement présentés pour justifier l'utilité des ces systèmes microstructurés [18]. Il sont ici présentés succinctement.

- *La production sur le lieu de consommation.* Cela permet de synthétiser notamment des produits dangereux en adéquation avec la demande et ainsi de diminuer fortement les problèmes de sécurité dus au transport et au stockage.
- *La diminution du temps de transfert en milieu industriel.* Grâce aux réacteurs microstructurés il est possible de s'affranchir d'une ou plusieurs étapes de scale-up. Le problème majeur lors du passage à une production industrielle sera le numbering-up ou scale-out [19].
- *Le travail avec des réactions explosives.* Grâce à la grande surface de parois produite par les nombreux microcanaux, il est possible d'étendre le domaine de travail aux gammes de concentrations qui seraient explosives en réacteur conventionnel.
- *L'approximation d'un réacteur piston idéal.* La taille des microcanaux permet d'obtenir des nombres de Bodenstein élevés. Ainsi l'approximation du réacteur piston est très réaliste. Cela permet de conduire des analyses cinétiques en n'étant pas limité par les transferts de masse [20] ainsi qu'en régime transitoire car les sauts de concentration sont nets.

Aujourd'hui, d'autres applications pour les microstructures, et en particulier pour les réacteurs, se sont ajoutées à cette liste. Nous pouvons citer, entre autres, le screening de catalyseurs ainsi que l'intensification des procédés. Pour ces deux domaines, quelques exemples sont présentés ci-dessous comme illustration des possibilités offertes par ces structures.

2.1.1.1 *Le screening de catalyseurs*

Il est très avantageux de réaliser des screenings de catalyseurs dans des microstructures. Cela permet de gagner du temps et d'économiser sur la quantité de catalyseur à produire afin de le tester. Pour illustrer ceci, citons la publication de Hönicke et al. [21] qui ont conçu un système permettant de tester 35 catalyseurs différents dans le même appareillage (figure 2.1). Chaque catalyseur est réparti sur une plaque microstructurée qui est ensuite empilée avec les autres pour former un réacteur. Il est possible d'analyser la composition des gaz sortants de chaque plaque en utilisant un capillaire, relié à un système d'analyse (GC ou MS), se déplaçant verticalement. Dépendant de la nature des gaz analysés, il est possible d'effectuer une mesure quantitative en 60

secondes. Pour obtenir des résultats sensés, la mesure est répétée plusieurs fois afin de mettre en évidence des phénomènes d'activation ou de désactivation.

En comptant montage et démontage, une analyse complète comprenant 546 tests catalytiques pour 9 réactions différentes dure 36 heures. Ceci souligne la formidable productivité des microstructures lorsqu'il s'agit de tester des catalyseurs.

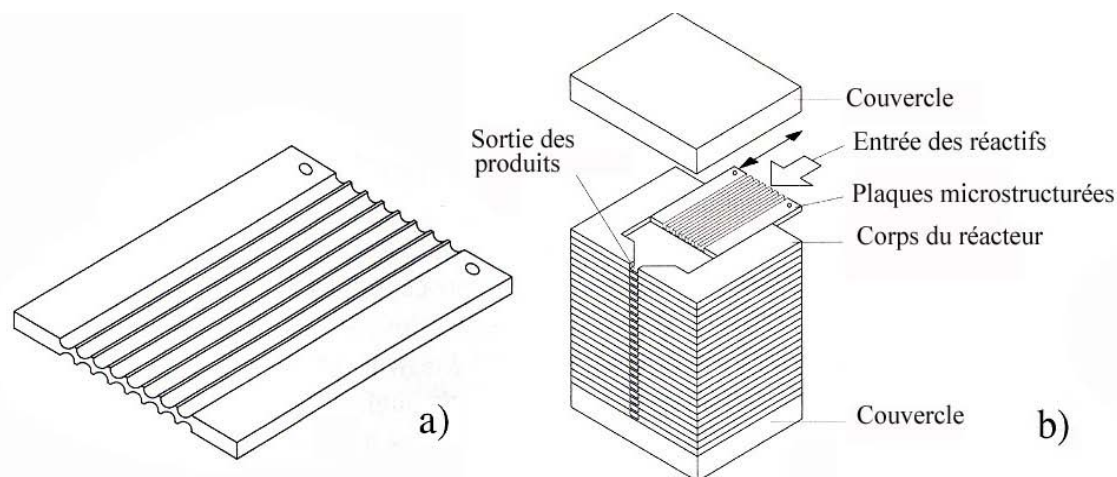


Figure 2.1 : a) Plaque microstructurée sur laquelle est déposé chaque catalyseur.
b) Réacteur permettant le screening en parallèle de catalyseurs. L'analyse est faite via un capillaire qui vient prendre un échantillon au niveau de chaque plaque. Adapté de Zech et al. [21].

Cet outil peut s'avérer très utile notamment en combinaison avec l'approche combinatoire de la synthèse de catalyseurs car il ne nécessite qu'une faible quantité de matériel catalytique (de l'ordre de la centaine de milligrammes). Cela permet donc d'économiser non seulement du temps lors du screening ainsi que lors de la synthèse, mais également de l'argent car la masse de catalyseur est réduite.

De Bellefont et al. [22, 23] illustrent très bien l'utilisation de systèmes microstructurés lors du screening de catalyseur pour des réactions gaz/liquide. Ils mettent en évidence les avantages suivants: faible quantité de réactifs nécessaire (quelques microgrammes) ainsi qu'une gamme plus large de conditions opératoires (pression, température). Cette plus grande efficacité est obtenue en employant des micromélangeurs avant l'étape réactionnelle. Ces derniers permettent en effet de réaliser des mélanges gaz/liquide intenses et ceci dans un volume faible et d'ainsi éviter toutes les limitations dues au transfert de masse qui existent dans les systèmes traditionnels.

2.1.1.2 L'intensification des procédés

L'intensification des procédés constitue le deuxième volet des nouveaux avantages apportés par les systèmes microstructurés présenté ici. Cette notion cache en fait la volonté d'augmenter la productivité des unités de fabrication. Volonté propre à toute entreprise car elle permet de

réduire les investissements à réaliser lors de la construction d'équipements ainsi que de diminuer les frais d'exploitation et enfin d'économiser sur le retraitement des effluents. En industrie, ceci est réalisé en utilisant des équipements multifonctionnels, c'est-à-dire qui combinent plusieurs opérations unitaires en une. Le but ultime étant donc d'intégrer les transferts de moment, de masse et de chaleur dans un seul réacteur. L'exemple le plus frappant est la distillation catalytique, qui est utilisée de nos jours industriellement sur une centaine de sites, principalement pour la réalisation de réactions d'éthérification entre des alcènes et des alcools pour former des éthers de haute qualité [24]. Cette même technique est maintenant employée pour d'autres réactions telles qu'alkylation d'aromatiques, hydrogénations sélectives, ainsi que la désulfurisation sélective de certaines fractions de produits de crackage.

Les réacteurs microstructurés peuvent donc être vus comme étant des outils tout à fait adaptés à l'intensification des procédés. En effet, ils combinent des capacités extraordinaires d'échanges de chaleur avec un module réactionnel qui possède lui-même des caractéristiques très intéressantes en terme de transfert de matière.

Dans cette optique, Rouge [25] a exploité une particularité de la réaction de déshydratation de l'isopropanol en propène, le stop effect. Cet effet est dû à une inhibition par les réactifs qui se traduit par une augmentation momentanée de la vitesse de réaction au moment où la concentration en réactif à l'entrée du réacteur tombe à zéro.

Traditionnellement, la réaction de déshydratation de l'isopropanol en propène se conduit à l'état stationnaire, en n'exploitant pas l'augmentation momentanée de vitesse due à l'interruption de l'alimentation en réactants. Afin de profiter de cet effet, il faut alterner l'alimentation du réacteur entre isopropanol et inerte de manière rapide. Ces changements d'alimentation permettent d'exploiter ce stop effect.

Une augmentation notable de la productivité a été obtenue grâce à l'exploitation de cet effet particulier. La vitesse de réaction moyenne est supérieure de 80 % lorsque l'alimentation est alternée entre réactif et inerte, par rapport à la vitesse à l'état stationnaire.

Or ces changements rapides d'alimentation ne sont pas réalisables avec les réacteurs lit-fixe tubulaires conventionnels. Les réacteurs microstructurés, à cause de leur faible temps de séjour (inférieur à 0.5 seconde) et à leur comportement piston, sont particulièrement bien adaptés à des changements rapides de conditions réactionnelles, conditions nécessaires à la réalisation de ce genre d'alimentation oscillante. Il est même possible de travailler avec des fréquences d'oscillation pouvant aller jusqu'à 1 Hz bien que celles-ci ne soient pas adaptées dans ce cas précis.

2.1.2 Méthodes de fabrication

Voyons maintenant les techniques principales nécessaires à la fabrication de ces microstructures. Comme il est nécessaire de travailler avec plus d'une plaque pour une application industrielle, toutes les méthodes développées intègrent la notion de production en série.

2.1.2.1 LIGA

Le nom de cette technique vient de « Lithographie, Galvanoformung und Abformung ». Elle peut être résumée en quatre étapes principales [26]:

1. Création d'une structure micrométrique par lithographie sur un film photorésistant.
2. Elimination des parties exposées. Révélation de la structure tridimensionnelle (moule).
3. Formation d'une image par déposition électrochimique.
4. Eventuellement : Production de plusieurs unités identiques par injection ou estampillage.

Pour une production industrielle de microstructures, cette technique permet d'obtenir des coûts par unité les plus bas. Elle est utilisée par notre partenaire industriel Atotech Deutschland pour la fabrication de plaques microstructurées.

2.1.2.2 Wet and dry etching process

Par ce procédé, des structures tridimensionnelles peuvent être réalisées par dissolution du matériel dans un liquide approprié (wet etching) [27]. La structure est créée à l'aide d'un masque du même genre que ceux utilisés avec la technique LIGA. Avec certains supports, cette dissolution peut être anisotropique, permettant de créer des formes non circulaires.

Lors du dry etching, des ions sont pulvérisés sur la surface du matériau et réagissent avec celui-ci pour former un nouveau produit gazeux et ainsi enlever de la matière de manière sélective. Le prix de revient est de un à deux ordres de grandeur plus élevé pour cette technique car elle est plus fine et permet de créer des structures plus complexes. Sous certaines conditions, cette technique permet de créer des canaux rectangulaires.

2.1.2.3 Micro-usinage mécanique

L'utilisation d'outils micrométriques est particulièrement bien adaptée à la réalisation de structures très simples (canaux rectilignes, par exemple). Les plaques microstructurées employées lors de ce travail, produites par le Centre de Recherche de Karlsruhe, sont ainsi micro-usinées. Nous indiquons ici les dimensions des structures utilisées pour donner une idée de la performance de cette technique : profondeur des canaux : 100 μm pour une épaisseur totale de 200 μm , largeur des canaux : 200 μm pour un espace intercanal de 100 μm . Il est clair que des structures comprenant des parties courbes seront produites plus aisément en employant une autre technique (par exemple LIGA).

2.1.3 Systèmes existants

Nous nous contenterons de parler ici des échangeurs de chaleur ainsi que des réacteurs microstructurés qui ne sont bien souvent que des échangeurs de chaleur dont tout ou partie des parois a été recouverte de catalyseur.

2.1.3.1 Micro-échangeurs de chaleur

La faisabilité d'un échangeur de chaleur dans des dimensions micrométriques a été montrée par le Centre de Recherche Nucléaire de Karlsruhe dans les années 80 déjà [26, 28]. Dans ce dernier travail, des plaques micro-usinées ont été assemblées de manière à former un cube, les flux circulants dans cette structure en courant croisé. Des expériences classiques de transfert de chaleur ont permis de calculer des coefficients de transfert de chaleur liquide/liquide de l'ordre de $20'000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, alors que les valeurs moyennes pour des échangeurs multitubulaires classiques sont de $1'220 - 2'440 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, soit un ordre de grandeur de différence [29].

Les deux constructeurs allemands qui sont à l'origine de l'essor des systèmes microstructurés sont : le Centre de Recherche de Karlsruhe (FZK, figure 2.2) et l'Institut de Microtechnique à Mainz (IMM, figure 2.3). Ils ont chacun développé une conception différente pour la construction de leurs microstructures. La figure 2.2 montre un échangeur de chaleur courant croisé construit par FZK. En premier lieu les plaques microstructurées sont empilées et soudées entre elles. Puis les connexions sont rattachées à ce dé pour former la structure finale. Les réactants ont ainsi un chemin rectiligne à parcourir. La distribution du fluide au travers de l'ensemble des canaux nécessite l'emploi de connexions ayant un diamètre équivalent au côté de la pile de plaques.

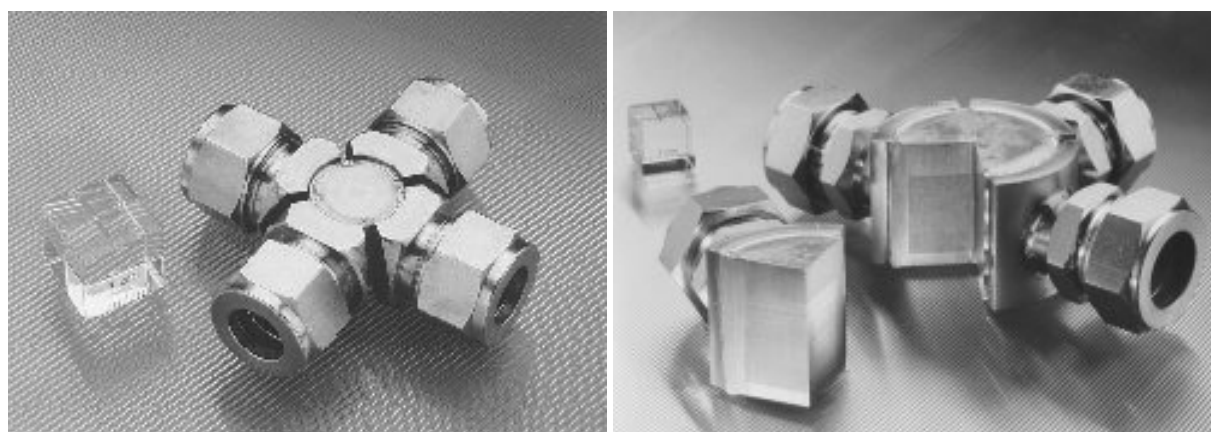


Figure 2.2 : A gauche, microstructure construite par le Centre de Recherche de Karlsruhe. Le corps central est assemblé, puis les connexions y sont soudées.

A droite, vue interne, les réactifs entrent de manière parallèle à l'axe des canaux.

Si l'arrangement courant-croisé est le plus simple à réaliser techniquement, il est également possible de construire des microstructures permettant de mettre en contact des flux de manière co-courante ainsi que contre-courante avec des canaux en esse (figure 3.2, droite).

L'IMM a développé une technique différente basée également sur un empilement de plaques microstructurées permettant, elle aussi, d'obtenir une circulation des flux en co- ou contre-courant (figure 2.3). Une fois cette pile formée, deux blocs de plus grandes dimensions, portant les connexions, viennent enserrer les plaques.

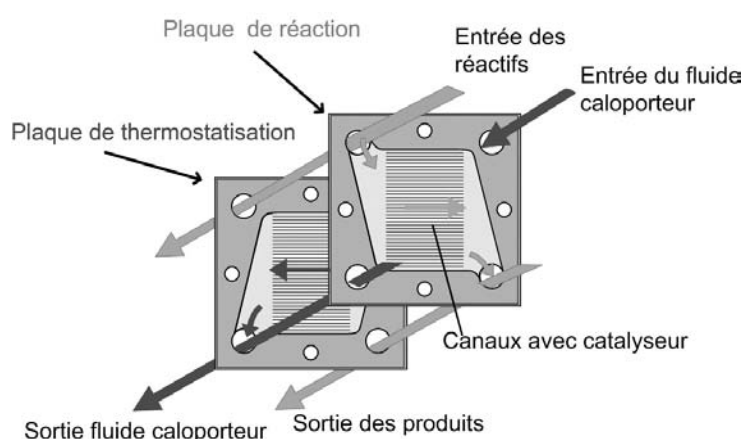


Figure 2.3 : Microstructure construite par l'Institut de Microtechnique de Mainz (IMM). Les plaques sont assemblées en une pile avec, de part et d'autre, deux plaques portant les connexions. Adapté de Rouge [25].

Ici le fluide a un chemin plus compliqué, il doit être distribué de manière égale entre chaque plaque, et dans chaque plaque, le flux doit être partagé de manière équivalente entre chaque canal. Pour ce genre de réacteur spécifique, Commenge [30] a montré qu'il n'y avait pas de problèmes de distribution entre les plaques. Il a également mis en évidence que le dimensionnement et le « design » de la chambre d'entrée des canaux permet d'obtenir une distribution homogène du flux dans chaque canal.

2.1.3.2 Réacteurs microstructurés

Comme mentionné plus haut, les réacteurs microstructurés sont bâtis sur des échangeurs de chaleur. Dans ces derniers, une attention particulière doit être portée à la conception de la zone qui distribue les flux dans les différents canaux. En effet, pour avoir, par exemple, un transfert de chaleur optimal, il est nécessaire d'éviter une distribution non uniforme des flux entre les canaux. Pour ce faire, il est possible de modéliser l'écoulement du fluide dans la zone en amont des canaux afin de déterminer la meilleure solution technique permettant une distribution homogène [30].

Lors de l'utilisation comme réacteur microstructuré, une couche catalytique recouvre les parois des canaux. Cette couche provoque une faible perte de charge dans chaque canal. Si cette perte de charge n'est pas identique dans tous les canaux, le flux va passer préférentiellement dans les canaux à faible perte de charge (c'est-à-dire là où la masse de catalyseur est faible). Ceci a une influence directe sur la performance du réacteur. Ici l'analogie avec les circuits électriques permet de bien comprendre ce phénomène. En effet, dans un circuit électrique comprenant des résistances mises en parallèle (les canaux dans notre cas), le courant passera dans les branches du circuit ayant une faible résistance. Il en va de même dans un réacteur microstructuré où les résistances sont matérialisées par la perte de charge due à la présence de catalyseur. Donc, l'idéal serait d'avoir une couche de catalyseur fine et homogène sur la totalité des parois. Elle est cependant techniquement difficile à réaliser.

Afin de limiter au maximum la distribution de temps de séjour, une fritte métallique créant une perte de charge bien supérieure à celle des canaux peut être disposée à l'entrée de ces derniers, ainsi la différence de perte de charges pouvant exister entre les différents canaux est faible par rapport à la perte de charge créée par la fritte. Ce phénomène de distribution non homogène est ainsi minimisé.

Rouge et al. [31] ont mis en évidence que la présence de cette fine couche de catalyseur n'influait pas la distribution de temps de séjour par rapport au réacteur microstructuré sans catalyseur. En effet, les nombres de Bodenstein – quantifiant le comportement piston – déterminés expérimentalement sont équivalents ($Bo = 70$) en présence et absence de catalyseur.

Quelques méthodes de préparation de la couche catalytique sont présentées ci-après.

2.1.4 Catalyseur en réacteur microstructuré

Il est possible de distinguer trois méthodes principales pour amener le catalyseur dans les canaux d'un réacteur microstructuré.

1. *Utilisation du matériau constitutif du réacteur comme catalyseur.* Cette approche a été employée pour l'oxydation partielle du méthane catalysée par le rhodium dont était fait le corps du réacteur. Fichtner et al. [32] ont remarqué que l'activité catalytique était déjà haute sans qu'il soit nécessaire de traiter la surface des plaques au préalable. C'est certainement la formation des canaux par décharge électrique qui a créé une surface suffisamment importante. Les applications de l'utilisation directe des parois du réacteur sont limitées aux matériaux qu'il est raisonnablement possible de travailler (un réacteur en platine étant toujours envisageable). Horny et al. [33] proposent de travailler avec un réacteur en laiton (alliage de cuivre et de zinc) dont la surface a été modifiée, pour la production d'hydrogène

par steam reforming. En effet, ce support est constitué des mêmes éléments chimiques que les catalyseurs de la réaction de steam reforming du méthanol.

2. *Formation /déposition d'une couche support.* Cette couche support permet la déposition, par exemple par imprégnation, du composant actif. Celle-ci peut également être catalytiquement active comme dans le cas de la γ -alumine lors la déshydratation de l'isopropanol [25]. Elle peut être formée par plusieurs techniques différentes. Deux d'entre elles, l'oxydation anodique ainsi que le procédé sol-gel, sont décrites ci-dessous.
3. *Déposition directe du catalyseur sous forme d'une fine couche.* Il est envisageable de déposer en fine couche des catalyseurs plus élaborés, tels que des catalyseurs bi- ou tri-métalliques, directement sur le support. Il est possible de déposer un catalyseur déjà formulé, c'est la méthode que nous avons développée dans ce travail ou alors il est possible de travailler avec le catalyseur sous forme d'hydroxydes en suspension, puis de le calciner in situ. Cette dernière étape peut être difficile à contrôler ou alors incompatible avec le matériau employé pour les plaques microstructurées (point de fusion proche de la température de calcination).

Haas-Santo et al. [34] indiquent que la présence d'une couche d'oxyde à la surface du support augmente l'adhésion de la couche catalytique sur ce dernier. Il est ainsi possible de former une couche d'oxyde, par oxydation anodique ou procédé sol-gel, et d'ensuite y déposer le catalyseur (options 2+3).

2.1.4.1 Oxydation anodique de l'aluminium

Cette méthode, développée pour les microstructures par Wiessmeier et Hönicke [35], permet de former électrochimiquement une couche régulière d'oxyde à la surface de plaques microstructurées en aluminium (uniquement).

Les parties qui ne doivent pas être modifiées sont recouvertes d'une couche de vernis de protection. Les plaques sont ensuite électrolysées dans un bain acide (acide sulfurique (15 %) ou phosphorique (1 %) ou oxalique (1.5 %)). La concentration d'acide, la tension de travail ainsi que la température du bain permettent de régler les différents paramètres caractéristiques de la couche : diamètre, densité et longueur des pores ; cette dernière étant contrôlée par la durée de l'électrolyse.

L'épaisseur de la couche obtenue – la longueur des pores – peut ainsi varier entre 6 et 20 μm comme le montre la figure 2.4. Ce qui permet, pour un diamètre de canal d'environ 133 μm , à un flux de circuler sans perte de charge conséquente.

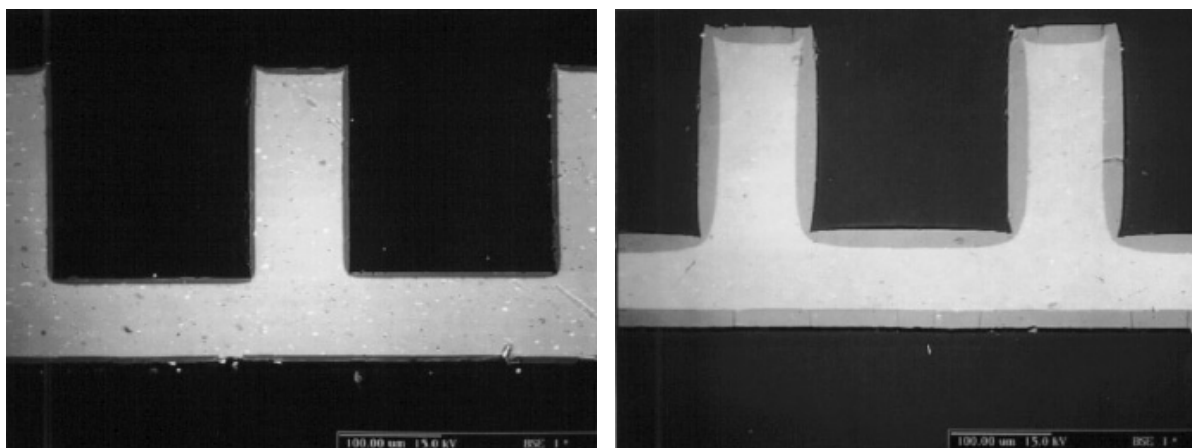


Figure 2.4 : Couche d'alumine formée par oxydation anodique de plaques en aluminium.
 Sur la figure de gauche, épaisseur de 6 μm , sur celle de droite épaisseur de 20 μm .
 In Wiessmeier et Hönicke [35].

Cette technique permet d'augmenter la surface d'un facteur 300 environ par rapport à la surface géométrique des plaques microstructurées. L'oxyde d'aluminium formé est amorphe et donc assez mal défini et a une surface spécifique comprise entre 5 et 50 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [35]. La couche ainsi formée peut servir de support à la déposition d'un catalyseur ou peut être imprégnée d'un composant catalytiquement actif.

2.1.4.2 Procédé sol-gel

La méthode décrite ci-dessus n'est réalisable que pour des supports en aluminium. Pour les autres matériaux, le procédé sol-gel est bien adapté à la formation de fines couches catalytiques [36, 37].

Cette méthode utilise des composés métalliques (alkoxydes métalliques du type $\text{M}(\text{OR})_z$ où R est un groupe alkyl du type $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$) comme matériel de base. Ces précurseurs organométalliques sont ensuite hydrolysés par addition d'eau ou d'un solvant organique. Dans le même temps a lieu une polymérisation qui conduit à la formation de particules colloïdales. Ces particules augmentent de taille jusqu'à l'obtention d'un gel.

A ce moment, le support est brièvement immergé dans ce gel, une fine couche se forme alors à la surface du support. Par la suite, ce gel est séché à température ambiante puis calciné à des températures de 500 $^\circ\text{C}$ environ [38]. Les propriétés de la couche d'oxyde obtenue dépendent de façon complexe des différentes variables de préparation : type de solvant, nature de l'alkoxyde employé, usage ou non d'un agent stabilisant enfin catalyse acide ou basique. Lorsque le pH est basique, le gel est entre mésoporeux et macroporeux. A pH neutre, une grande variété de taille de particules est obtenue alors qu'à pH acide c'est un gel comprenant des particules microporeuses qui est synthétisé.

Haas-Santo et al. [34], du Centre de Recherche de Karlsruhe, ont appliqué cette technique à la formation de couches d'oxyde d'aluminium, silicium et titane dans des réacteurs microstructurés terminés (post-coating). Les canaux sont positionnés verticalement et le gel est dispensé par le haut des canaux. La viscosité n'a pas empêché l'écoulement dans les canaux. Ces derniers pleins, un flux d'azote permet d'enlever le surplus de gel afin de ne laisser qu'une fine couche sur les parois des canaux. La température optimale de calcination – qui est un facteur influençant la surface spécifique obtenue – est de 500 °C pour l'oxyde d'aluminium. Dans la publication citée, des images SEM de l'intérieur du réacteur montrent bien la présence d'une couche d'oxyde d'aluminium dont l'épaisseur peut être estimée à environ 5 % du diamètre du canal. Cette couche catalytique peut très bien être imprégnée par un composant actif dans une seconde étape.

Agrafiotis et Tsetsekou [39] montrent que dans le cas de couches formées par la méthode sol-gel, l'adhésion dépend de la taille des particules de la poudre déposée. Il est nécessaire selon eux de descendre à des tailles de particules inférieures à 5 µm pour avoir une bonne adhésion.

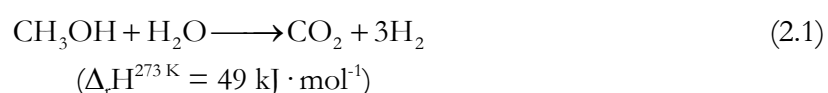
Haas-Santo et al. [40] ont reporté récemment une nouvelle méthode de formation de couche, basée sur le procédé sol-gel, et qui utilise des nanoparticules commerciales d'oxyde de zinc et/ou d'oxyde de cuivre comme catalyseur. Ces nanoparticules sont mises en suspension dans un solvant organique ou aqueux en présence d'un stabilisateur (polymère tel que hydroxyéthylcellulose) [41, 42] afin d'éviter toute sédimentation des nanoparticules. La couche catalytique est ensuite formée comme décrit auparavant.

La méthode que nous avons développée lors de ce travail utilise également des nanoparticules mais présente l'avantage d'être applicable à tous les composés dont la taille des particules peut être réduite mécaniquement. Ainsi il est possible d'utiliser un catalyseur optimisé commercial et de réduire la taille de ses particules jusqu'aux dimensions nanométriques puis de former des couches catalytiques selon les méthodes présentées plus haut.

2.2 Steam reforming du méthanol

2.2.1 Introduction

La réaction de choix pour la production d'hydrogène est le steam reforming du méthanol (équation 2.1), qui permet de produire trois moles d'hydrogène par mole de méthanol.



Ce rapport de 3 pour 1 est le plus grand possible pour le méthanol, en effet la décomposition de ce dernier ne donne que deux molécules d'hydrogène par molécule de méthanol. De plus, cette réaction se fait à basse température (250 °C) comparée avec le steam reforming de l'éthanol (523 – 923 °C) du méthane (600 – 840 °C) ou de l'iso-octane (550 – 750 °C).

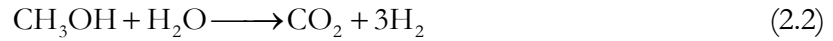
La découverte de la réaction de steam reforming n'est pas récente. Dans les années 1970, Johnson-Matthey a proposé un réformeur à l'échelle du laboratoire permettant de produire de l'hydrogène de haute pureté grâce à un diffuseur en palladium qui permettait à l'hydrogène de passer sélectivement au travers [43]. Néanmoins, ce réformeur avec son diffuseur au palladium ne permettait pas de produire de l'hydrogène pour des applications mobiles ou à l'échelle industrielle pour plusieurs raisons. Citons par exemple, le prix du palladium, la difficulté de fabriquer (dans les années 70) et donc le prix des diffuseurs métalliques et également la haute température de fonctionnement du système [43]. Quelques années plus tard, des catalyseurs permettant de conduire cette réaction de steam reforming du méthanol à des températures plus basses (low temperature catalyst) ont permis de mettre au point des réformeurs portables. Ces études étant financées par l'US Army, c'est à destination des militaires qu'un réformeur de campagne a été imaginé. En 1974, Kurpit et al. [44] ont construit un tel dispositif. L'hydrogène produit alimentait une pile à combustible de type PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell, tableau 1.1). A cause de la plus haute température de fonctionnement, ce type de pile est moins sensible à la présence de monoxyde de carbone que les piles PEMFC. De ce fait, les catalyseurs employés n'ont pas été optimisés pour en éviter la production. Ces travaux sont peu utiles car actuellement les piles à combustibles envisagées pour produire de l'électricité lors d'applications mobiles (PEMFC) sont très sensibles à la présence de monoxyde de carbone. En effet, au-delà de 50 ppm de CO, le platine, matériel catalytique permettant la production d'électricité dans ce type de pile à combustible, est empoisonné de manière irréversible à la température de fonctionnement [13].

2.2.2 Catalyseurs

Les catalyseurs de la réaction de steam reforming du méthanol peuvent être divisés en deux catégories : ceux à base de métaux du groupe VIII et ceux à base de cuivre.

2.2.2.1 Catalyseurs à base de métaux du groupe VIII

Takezawa et Iwasa [45] ont étudié l'activité catalytique des métaux du groupe VIII (Ni, Rh, Pd et Pt) pour la réaction de steam reforming (équation 2.2). Ces métaux ont une très faible sélectivité pour le CO₂ (1.1 %, -, 25.6 %, 0.0 %, respectivement) produisant presque exclusivement du monoxyde de carbone, indiquant que la réaction de décomposition du méthanol (équation 2.3) a lieu préférentiellement sur les catalyseurs métalliques du groupe VIII.



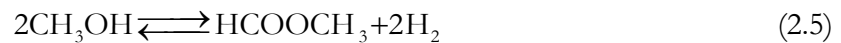
Ceci est confirmé en testant ces catalyseurs pour la réaction de décomposition du méthanol uniquement. Des sélectivités pour le CO de 100 % sont mesurées pour les quatre métaux déposés sur de la silice.

Ces résultats montrent que le chemin réactionnel le plus probable du steam reforming, catalysé par les métaux du groupe VIII, passe par la décomposition du méthanol, suivi de la réaction de water gas shift dans le cas du steam reforming (équation 2.4).



2.2.2.2 Catalyseurs à base de cuivre

Dans les mêmes conditions, un catalyseur à base de cuivre (Cu/SiO₂) permet d'obtenir, lors du steam reforming, une haute sélectivité (99 %) pour le CO₂. Lors de la décomposition du méthanol sur ce catalyseur à base de cuivre, la formation de monoxyde de carbone n'est pas détectée, en revanche cette réaction produit du HCOOCH₃ selon l'équation suivante [45].



Ces résultats expérimentaux permettent de conclure à l'existence de deux mécanismes différents pour la réaction de steam reforming du méthanol qui dépendent de la nature du catalyseur employé.

Le palladium, une fois déposé sur de l'oxyde zinc (Pd/ZnO), a un comportement similaire aux catalyseurs à base de cuivre. En effet, le Pd non supporté exhibe une sélectivité pour le CO₂ de 0.1 % alors que Pd/ZnO permet d'obtenir 97 % de sélectivité. Comme mentionné plus haut le palladium seul catalyse par contre très bien la réaction de décomposition du méthanol.

Cette haute sélectivité du palladium déposé sur oxyde zinc pour la réaction de steam reforming est expliquée par Takezawa et al. [45] par la formation d'un alliage entre le palladium et le zinc lors de la réduction du catalyseur. Plus cette dernière se fait à haute température, plus la sélectivité pour le CO₂ augmente (lors de la réaction de steam reforming). Elle dépasse 95 % pour une température de réduction de 330 °C. De même, plus la proportion de palladium sous forme d'alliage augmente, plus la sélectivité est haute.

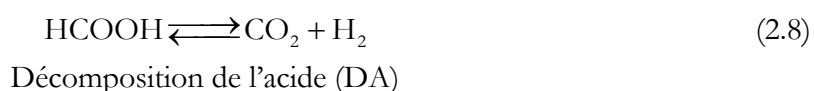
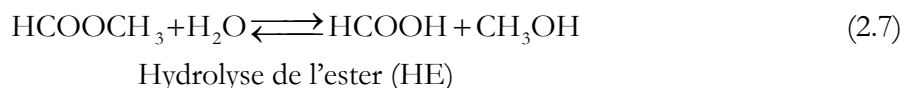
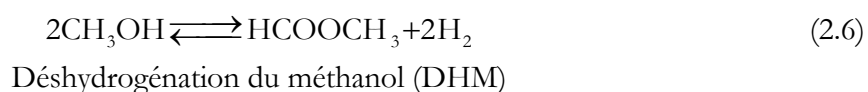
L'oxyde de zinc seul n'a par contre aucune activité catalytique propre [46]. Des essais avec d'autres supports, tels que SiO₂, ZrO₂ n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque formation

d'alliage avec le palladium, de ce fait aucune amélioration de la sélectivité pour le CO₂ n'a été notée.

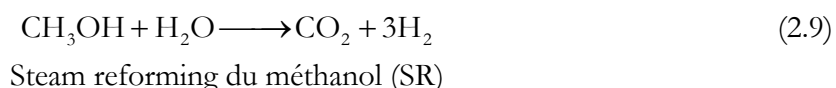
Si le catalyseur à base de palladium permet d'obtenir des sélectivités comparables à celles obtenues avec un catalyseur à base de cuivre, la performance de ce dernier, en terme de production d'hydrogène, reste supérieure, spécialement dans la configuration Cu/ZnO/Al₂O₃ [46].

2.2.3 Mécanisme réactionnel du steam reforming du méthanol sur Cu/ZnO/Al₂O₃

En 1982, Takahashi et al. [47] postulent l'existence d'un mécanisme différent de celui présenté ci-dessus (équation 2.4) pour la réaction de steam reforming du méthanol lorsque des catalyseurs à base de cuivre sont employés. Le mécanisme jusqu'alors supposé (décomposition du méthanol suivi de la réaction de water-gas shift) reste valable pour les catalyseurs formés à partir des métaux du groupe VIII. En résumé, il y a donc deux chemins réactionnels possibles qui sont fonction de la nature du catalyseur employé pour la production d'hydrogène par réaction entre l'eau et le méthanol. Le mécanisme proposé par Takahashi et al. peut se décomposer en trois réactions principales (équations 2.6 à 2.8) :



En additionnant les trois réactions présentées ci-dessus, c'est bien la réaction de steam reforming du méthanol qui est obtenue.



Cette hypothèse est soutenue expérimentalement. En effet, Takahashi et al. [47] montrent qu'en ajoutant du monoxyde de carbone dans le flux réactionnel (pression partielle de méthanol et d'eau : 0.24 atm chacune, pression partielle de CO variée entre 0 et 0.1 atm), la réaction n'est apparemment pas affectée et que le CO n'est pas consommé. Cela démontre que la réaction de water gas shift n'est pas impliquée sous les conditions expérimentales employées ici.

En additionnant du méthanoate de méthyle en même temps que le méthanol et l'eau, ils observent la disparition de ce méthanoate et une production supplémentaire d'hydrogène, de dioxyde de carbone et de méthanol, corroborant le mécanisme proposé par les équations 2.6 à 2.8.

Afin de confirmer les résultats ci-dessus, un mélange éthanol/eau a été testé à la place du mélange méthanol/eau. Les auteurs observent la formation d'acide acétique (analogue à deux carbones de l'acide formique HCOOH des réactions 2.7 et 2.8) ainsi que la formation de l'acétate d'éthyle (analogue du HCOOCH_3). Ces résultats sont donc parfaitement consistants avec le mécanisme proposé et le soutienne.

Jiang et al. [48] ont étudié la cinétique de ces trois réactions (équations 2.6 à 2.8) prises séparément et l'ont comparée à la vitesse de réaction globale. Les vitesses de réaction sont présentées dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 : Paramètres cinétiques des différentes réactions composant la réaction de steam reforming selon Jiang et al. [48].

<i>Paramètres cinétiques</i>	<i>DHM</i>	<i>HE</i>	<i>DA</i>	<i>SR</i>
Vitesse [$\text{mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	102	380	220	52
E_a [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	103	87	71	105

La réaction de déshydrogénation du méthanol (DHM) est la plus lente des trois réactions étudiées ici. Selon l'hypothèse que la réaction de steam reforming se déroule selon le schéma présenté plus haut, elle devrait donc en constituer l'étape limitante. C'est en effet ce qui est observé. La vitesse de l'étape limitante (DHM) est égale (au coefficient stœchiométrique près) à celle de la réaction globale (SR). De plus, les énergies d'activation entre SR et DHM sont tout à fait comparables.

Vanderborgh et al. [49] ont synthétisé un catalyseur à base de cuivre sur oxyde de zinc comprenant uniquement des atomes d'oxygène 18 (^{18}O). En injectant une faible quantité de méthanol et d'eau sur le catalyseur (1.0 μl liquide) sous un flux continu d'hélium, ils constatent la présence continue d'oxygène radioactif dans le dioxyde de carbone produit. Juste après l'injection des réactants, du dioxyde de carbone $\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ est produit en quantité significative, puis sa fraction diminue. C'est ensuite presque exclusivement du dioxyde de carbone $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ et $\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ qui est formé (à long terme 90 % du dioxyde de carbone formé contient de l'oxygène 18). Par contre, il n'y a aucune formation de C^{18}O indiquant que le monoxyde de carbone produit n'incorpore pas d'oxygène du catalyseur.

Ces résultats suggère que le lien C-O du méthanol est rompu lors de la formation de CO_2 mais qu'il n'est pas brisé lors de la formation de CO. Le C^{16}O se produirait donc par abstraction d'hydrogène du méthanol, procédé qui se ferait, selon eux, sans contact avec la surface catalytique, autrement il y aurait incorporation de ^{18}O pour former du dioxyde de carbone.

Toutes ces expériences confirment le mécanisme réactionnel en trois étapes principales proposé plus haut pour les catalyseurs à base de cuivre. Elles montrent également qu'il existe un chemin réactionnel différent pour la formation du monoxyde de carbone.

Ceci est maintenant généralement accepté et de nombreuses publications [48, 50-53] confirment le chemin réactionnel proposé ci-dessus.

2.2.4 Cinétique du steam reforming

Jiang et al. [50] ont travaillé avec un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ de BASF (S3-85) et ont supposé une équation cinétique formelle de la forme :

$$-R_{CH_3OH} = k \cdot [CH_3OH]^{n_1} \cdot [H_2O]^{n_2} \quad (2.10)$$

En variant les concentrations de méthanol et d'eau et en s'assurant que le taux de conversion du méthanol ne dépassait pas 20 %, ils ont déterminé les ordres partiels pour les deux réactifs. Ils ont également mis en évidence l'influence des produits (dioxyde de carbone et hydrogène) ainsi que du monoxyde de carbone (sous-produit). Le tableau 2.3 résume ces résultats.

Tableau 2.3 : Ordre partiels de réaction pour un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ de BASF (S3-85) lors de la réaction de steam reforming. In Jiang et al. [50].

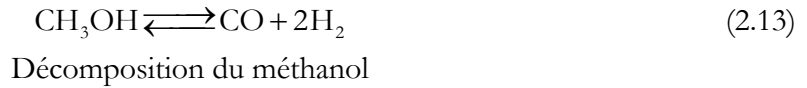
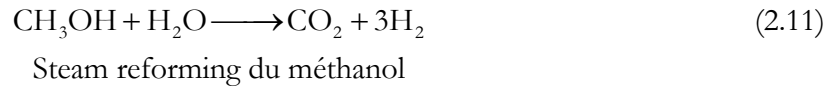
<i>Composant</i>	<i>CH₃OH</i>	<i>H₂O</i>	<i>H₂</i>	<i>CO₂</i>	<i>CO</i>
Ordre partiel	0.26	0.03	- 0.20	0	0.016

L'ordre partiel nul pour le dioxyde carbone est compréhensible car ce dernier ne s'adsorbe pas sur le cuivre, au contraire de l'hydrogène qui peut être adsorbé faiblement. Lorsque de grandes quantités de monoxyde de carbone (jusqu'à 30%) ont été introduites en même temps que le méthanol et l'eau, ils ont observé que cela n'avait pas d'influence sur la vitesse de formation de l'hydrogène ni sur le rapport CO₂/H₂. Cela explique donc l'ordre partiel pour le CO virtuellement nul et montre une fois de plus qu'il n'intervient pas dans le schéma réactionnel du steam reforming.

2.2.5 Réseau de réactions

2.2.5.1 Introduction

Lorsque la réaction de steam reforming sur des catalyseurs du type Cu/ZnO/Al₂O₃ est mise en œuvre pratiquement, Peppley et al. [51] montrent qu'il est nécessaire, pour décrire les concentrations des différents produits, de tenir compte de trois réactions.



Le tableau 2.4 indique les constantes d'équilibres des trois réactions 2.11 à 2.13. Ces constantes d'équilibres sont calculées à partir des enthalpies libres de réaction.

$$\ln[K(T)] = \frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{R \cdot T} \quad (2.14)$$

L'enthalpie libre de formation est calculée comme suit :

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T) - T\Delta_f S^\circ(T) \quad (2.15)$$

L'enthalpie et l'entropie de formation, en fonction de la température, sont évaluées selon les équations 2.16 et 2.17:

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298\text{K}) + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \quad (2.16)$$

$$\Delta_f S^\circ(T) = \Delta_f S^\circ(298\text{K}) + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ d \ln T \quad (2.17)$$

La capacité calorifique à pression constante peut être exprimée en fonction de la température sous forme d'un polynôme de degré 3 dont les coefficients sont propres à chaque composé. Ces coefficients ont été compilés par Reid et al. [54].

Tableau 2.4 : Constante d'équilibre pour les réactions de steam reforming, décomposition du méthanol et water gas shift en fonction de la température (formellement sans unités).

<i>Température [°C]</i>	<i>Steam reforming</i>	<i>Décomposition du méthanol</i>	<i>Water gas shift</i>
200	11'500	49	235
250	46'390	520	89
300	152'175	3762	40

La constante d'équilibre élevée du steam reforming du méthanol indique que cette réaction est toujours déplacée vers les produits (dioxyde de carbone et hydrogène). Elle peut donc être considérée comme totale et non équilibrée. Au contraire, pour les deux autres réactions – décomposition du méthanol et water gas shift – il faut tenir compte, en fonction de la température de travail, de l'équilibre.

Peppley et al. [51] ont ensuite étudié l'influence des différentes concentrations de méthanol, eau, dioxyde de carbone et hydrogène lors de la réaction de steam reforming du méthanol sur la vitesse de production du monoxyde carbone. Les résultats expérimentaux montrent que plus la composition du gaz produit est loin de la composition équilibrée (selon la réaction de water-gas shift) plus la vitesse production du monoxyde de carbone est élevée.

Ils en déduisent ainsi que la réaction de water-gas shift est déterminante dans la vitesse de production du CO ; cela signifie également que la vitesse de la réaction de décomposition est significativement plus faible que celle de la water gas shift sous les conditions expérimentales utilisées.

De leur étude, Peppley et al. [52] postulent : (i) que l'adsorption d'hydrogène n'est pas compétitive sur les sites actifs des espèces contenant de l'oxygène, (ii) qu'il existe deux types de site : un premier type, actif pour le steam reforming ainsi que pour la water-gas shift et un second type qui servirait pour la décomposition du méthanol et enfin (iii) l'étape limitante, aussi bien pour le steam reforming que pour la décomposition, est la déshydrogénation des espèces méthoxy adsorbées.

2.2.5.2 Water-gas shift

Mis à part le cas des piles à combustible sur lesquelles le méthanol est directement décomposé (Direct Methanol Fuel Cell), le réactif idéal pour une pile à combustible est de l'hydrogène avec moins de 50 ppm de monoxyde de carbone [13], ce dernier étant un poison pour la pile à combustible (empoisonnement du platine, catalyseur de la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène). Le monoxyde de carbone est formé essentiellement par la réaction de water-gas shift. La réaction de décomposition du méthanol fournit également du CO mais, comme mentionné plus haut, la vitesse de cette réaction est plus lente que celle de la water gas shift.

Salmi et Hakkarainen [55] ont étudié la cinétique de la réaction de shift sur des catalyseurs à base de cuivre. A partir de l'étude des cinétiques entre 200 °C et 250 °C, ils montrent que l'ordre partiel pour le monoxyde de carbone et l'eau sont inférieurs à 1. Ils mettent également en évidence un changement des ordres partiels en fonction de la température. Ceci reflète le caractère complexe du mécanisme de cette réaction. La tendance générale, observée par Salmi et Hakkarainen [55] dans la littérature, veut que l'ordre partiel du monoxyde carbone diminue avec une diminution de la température.

Ovesen et al. [56] ont travaillé dans des gammes de concentrations proches de celles utilisées en milieu industriel, c'est-à-dire avec les fractions molaires suivantes : CO 1.4 %, CO₂ 14.3 %, H₂ 55.7 % et H₂O 28.6 %. Ils proposent un modèle cinétique formel qui tient compte de tous les composés présents ainsi que de l'éloignement de la composition par rapport à l'équilibre. En étudiant séparément l'ordre du monoxyde de carbone, ils déterminent sa valeur comme étant 1. Ils mesurent ensuite les ordres partiels suivants pour les autres constituants (tableau 2.5) :

Tableau 2.5 : Ordres partiels des différents réactifs et produits de la réaction de water gas shift à 200 °C selon Ovesen et al. [56]

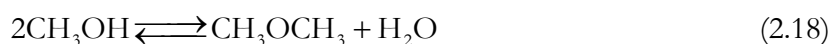
<i>Catalyseur</i>	<i>Pression [bar]</i>	n_{CO}	n_{H_2O}	n_{CO_2}	n_{H_2}
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	5	1	1.4	- 0.7	- 0.9
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	20	1	1.5	- 0.7	- 0.7
Cu/Al ₂ O ₃	20	1	1.9	- 1.4	- 0.9

Selon eux ce modèle permet de retrouver les résultats expérimentaux lors de la réaction de water gas shift dans des conditions qui sont proches de celles du milieu industriel.

2.2.5.3 Décomposition du méthanol

Mizsey et al. [57] ont étudié la cinétique de décomposition du méthanol sur des catalyseurs à base de cuivre de Johnson-Matthey (5 %_{masse} sur alumine) dans un domaine de température compris entre 230 °C et 300 °C.

Sur la base de travaux préparatoires, ils affirment que 4 réactions sont nécessaires afin de décrire complètement la réaction de décomposition du méthanol. Il s'agit des réactions de steam reforming du méthanol (équation 2.11), de water gas shift (équation 2.12) et de décomposition du méthanol (équation 2.13) auxquelles il faut ajouter la réaction de production de diméthyléther (équation 2.18).



Comme la décomposition du méthanol, cette réaction est équilibrée.

Ils montrent en premier lieu que, sur ce catalyseur, la réaction de water gas shift est négligeable car la vitesse de réaction est entre 2 et 3 ordres de grandeur plus faible que celles des autres réactions étudiées (steam reforming, décomposition du méthanol et formation du diméthyléther). Afin de simplifier le système étudié, ils n'en tiennent plus compte par la suite.

Des mesures cinétiques effectuées, ils déduisent que la formation de diméthyléther est d'ordre deux par rapport au méthanol. De plus cette réaction est beaucoup plus rapide que les deux autres et apportent un excès d'eau tel que ces deux réactions (steam reforming et décomposition du méthanol) peuvent être considérées comme étant de premier ordre en méthanol.

A partir de cette hypothèse, les différents paramètres cinétiques présentés dans le tableau 2.6 ont été déterminés.

Tableau 2.6 : Paramètres cinétiques pour les trois réactions discutées ci-dessus lors de la décomposition du méthanol [57].

<i>Réaction</i>	<i>Energie d'activation</i> $[kJ \cdot mol^{-1}]$	<i>Facteur pré exponentiel</i> $[mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1} \cdot kPa^{-x}]$
Formation de diméthyléther	117	2040
Décomposition du méthanol	76	1.12
Steam reforming	81	6.75

La constante de vitesse à 250 °C de la réaction de steam-reforming est un peu moins du double de la constante de vitesse de la réaction de décomposition. Les énergies d'activation sont quand à elles comparables.

Avec les suppositions faites par Miszey et al. [57] concernant les ordres partiels de réaction (ordre un pour le méthanol dans les deux réactions), la décomposition du méthanol est une réaction plus lente que celle de steam reforming ; elle est néanmoins responsable d'une partie du monoxyde de carbone formé. Cette vitesse moindre est confirmée par Peppley et al. [51], qui montrent que la réaction de décomposition du méthanol, en présence d'eau est significativement moindre que celle du steam reforming.

Ainsi la source de monoxyde de carbone est double. La réaction de water gas shift ainsi que la réaction de décomposition du méthanol en produisent toutes les deux. Peppley et al. [51] ont ainsi raison de décrire le processus de production d'hydrogène par steam reforming du méthanol en tenant compte de ces trois réactions afin de rendre compte de la production de monoxyde de carbone.

2.2.6 Désactivation

La température est responsable de la désactivation des catalyseurs à base de cuivre [58]. Les deux phénomènes principaux présentés dans la littérature sont le sintering, diminution de la surface catalytique par regroupement de cristaux de cuivre [59, 60], et la formation d'alliage cuivre-zinc (laiton) [61-63].

Comme le présente Amphlett et al. [64] cette désactivation dans des réacteurs tubulaires classiques commence au terme du lit catalytique. En effet, à cause du fort potentiel endothermique de cette réaction, la température du lit catalytique va fortement baisser au début du réacteur car à cet endroit la vitesse de réaction est la plus haute. D'où l'établissement d'un profil de température axial croissant. La désactivation sera donc plus forte en fin de réacteur, lieu où la température est la plus élevée.

Afin de maintenir une production d'hydrogène constante la température globale du réacteur doit être constamment ajustée à la hausse, propageant la désactivation du lit vers le début du réacteur. Ainsi, maintenir un profil de température axial constant devrait permettre de contrôler plus strictement la désactivation du catalyseur et d'éviter ce phénomène de désactivation progressive du lit.

2.2.6.1 Sintering

La température de Tammann, définie comme un tiers de la température de fusion en Kelvin, vaut dans le cas du cuivre 180 °C (température de fusion du cuivre : 1083 °C). Elle indique le début du sintering des plus petites particules de cuivre. Ces petites particules vont migrer et s'assembler avec des particules voisines augmentant la taille de ces dernières. Malheureusement cette augmentation de la taille des particules de cuivre se fait au détriment de la surface spécifique et conduit à une baisse de la surface active totale. Cette température de 180 °C se situe en-dessous du domaine de température de travail pour le steam reforming, qui est compris entre 200 °C et 300 °C. Ainsi le risque que le catalyseur se désactive par sintering est fortement présent et il est tout à fait logique que ce type de désactivation soit beaucoup reporté dans la littérature.

Il existe un moyen simple pour empêcher les particules de cuivre de se rassembler, c'est de les bloquer physiquement. C'est le rôle de l'oxyde de zinc, comme le décrit Spencer [65]. L'oxyde de zinc est bénéfique pour allonger la durée de vie du catalyseur car il empêche physiquement les particules de cuivre de s'agglomérer en s'interposant mais également pour augmenter l'activité du catalyseur. Il permet, en effet, d'éviter l'empoisonnement du cuivre par des composés soufrés ou chlorés. Comme l'oxyde de zinc n'est pas aussi stable que souhaité, de l'oxyde d'aluminium est ajouté au catalyseur pour le stabiliser.

2.2.6.2 Formation d'alliage

Spencer [61] a étudié la faisabilité thermodynamique de la formation d'un alliage entre le cuivre et le zinc dans des catalyseurs mixtes Cu/Zn. Bien que les conditions réactionnelles ne soient pas suffisamment réductrices pour obtenir du zinc sous forme métallique nécessaire à la formation d'un alliage, du laiton peut être formé et peut affecter les performances catalytiques car ce dernier n'a pas d'activité catalytique propre.

Le laiton peut être synthétisé soit par co-cristallisation du cuivre et du zinc pendant la réduction du catalyseur soit par diffusion lente du zinc dans les cristaux de cuivre lors de la réaction [62, 63].

Pour les catalyseurs triples (Cu/Zn/Al) cependant, la formation de laiton n'est observée que pour des traitements à des températures supérieures à 307 °C sous de fortes conditions réductrices [61]. Ces conditions sont cependant hors du domaine de travail habituel pour la production d'hydrogène par steam reforming du méthanol.

2.3 Couplage exo- endothermique

Au paragraphe 2.1.1.2 nous avons introduit la notion d'intensification des procédés comme moyen permettant d'augmenter la rentabilité d'un procédé ; le couplage de réactions exo et endothermique dans un seul et même réacteur en est un exemple. Il permet de faire l'économie des échangeurs de chaleur externes traditionnellement utilisés pour permettre ce couplage.

Un exemple classique d'utilisation de l'énergie dégagée par la réaction chimique pour le préchauffage des réactifs est présenté ci-dessous.

Lors de la production d'ammoniaque, de grandes quantités de chaleur doivent être enlevées du lit catalytique [29]. Cela peut être réalisé comme suit : le lit catalytique est traversé par des tubes dans lesquels circule le fluide caloporteur (figure 2.5). La configuration inverse où le fluide circule autour de tubes contenant le catalyseur est également possible.

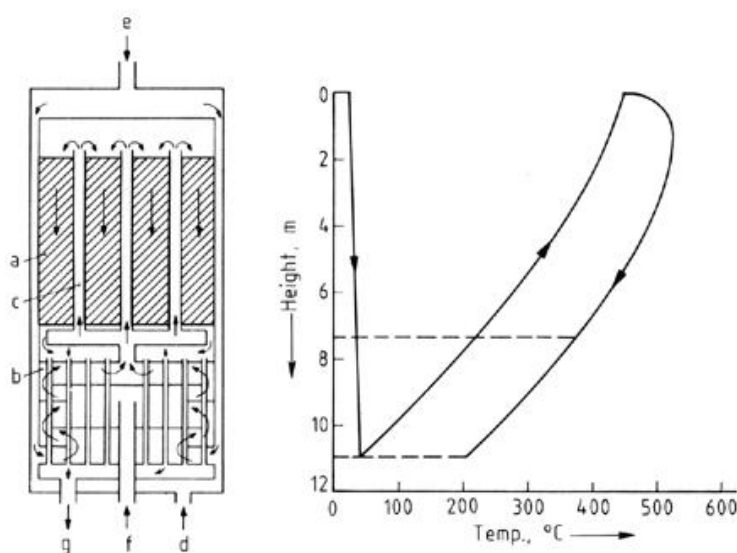


Figure 2.5 : A gauche, schéma du réacteur, a) catalyseur, b) échangeur de chaleur, c) tubes de refroidissement, d) entrée principale des réactifs, f) entrée des gaz permettant de contrôler la température, g) sortie des gaz. A droite, profil de température dans le réacteur.

In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [29].

Selon la figure 2.5, les gaz entrants dans le réacteur par d) sont préalablement chauffés à 200 °C grâce à l'échangeur de chaleur b). Ils passent ensuite dans les tubes c) et traversent le lit catalytique en absorbant la chaleur de la réaction et atteignent la température d'ignition de 400 °C. En entrant dans le lit catalytique, la réaction se déroule de manière quasi adiabatique. Comme la température augmente, le transfert de chaleur se fait plus intense à cause de l'augmentation de la force motrice. Quand le gaz atteint la fin du réacteur, la vitesse de réaction diminue à cause de l'importante concentration d'ammoniaque, le refroidissement prédomine et la température du gaz commence à chuter.

Le pas suivant dans l'intégration consiste à coupler thermiquement deux réactions. Le réacteur catalytique à plaques (catalytic plate reactor CPR) constitue une première approche (figure 2.6).

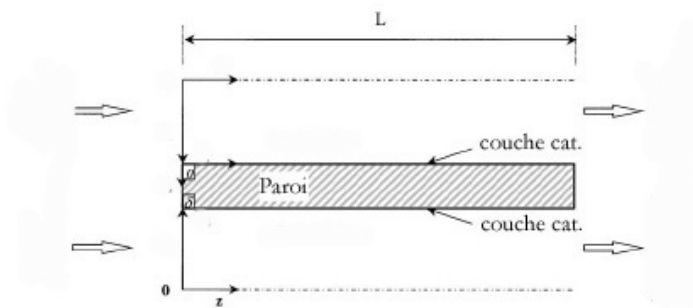


Figure 2.6 : Schéma d'un réacteur catalytique à plaques pour le couplage entre une réaction endothermique et une réaction exothermique. Les deux catalyseurs sont déposés sur la même paroi. Schéma adapté de Zafir et Gavrilidis [66].

Dans cette configuration, deux réactions, l'une exothermique l'autre endothermique, sont couplées thermiquement. Les catalyseurs sont déposés sur les deux côtés de la même plaque et le transfert de chaleur se fait au travers de cette épaisseur de métal. Comme l'indique Zafir et Gavrilidis [66] cette configuration permet de réduire considérablement la taille de l'ensemble échangeur-réacteur. Cependant, afin d'améliorer les transferts de masse et de chaleur, ils proposent un nouveau concept appelé « folded plate reactor » illustré par la figure 2.7. Ce nouveau concept a été développé par Friedrich et al. et un brevet a été déposé en 1998 [67].

Ce réacteur reprend la géométrie du réacteur à plaques présenté ci-dessus (figure 2.6). Afin de créer plusieurs étages, une seule plaque pliée en accordéon est utilisée. Afin de maintenir l'écart entre les couches des espaceurs sont employés comme illustré sur la figure 2.7 à droite. Ces espaceurs servent donc à assurer la stabilité mécanique de l'ensemble mais doivent également permettre d'augmenter les transferts de masse et de chaleur. Des écarts entre les différents étages jusqu'à un minimum de 1 mm ont été réalisés [68].

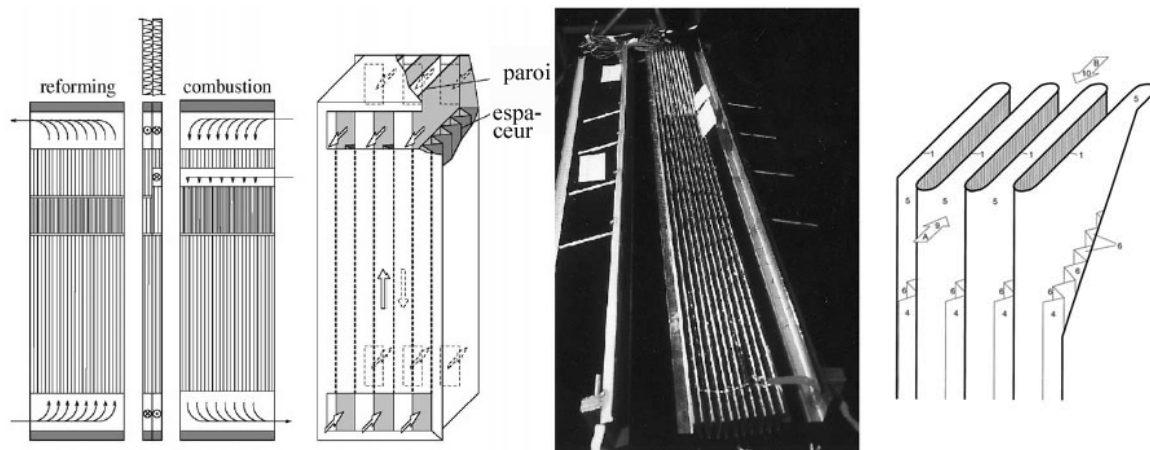


Figure 2.7 : “Folded plate reactor” Réacteur fonctionnant en contre-courant pour le steam reforming du méthanol. Les espaceurs sont illustrés sur la figure de droite. A gauche et au centre, tiré de Kolios et al. [68]. A droite tiré de Friedrich et al. [67].

Le brevet concernant ce réacteur date de 1998 et se situe donc à la même époque que le développement des réacteurs microstructurés. Or, il semble évident que les microstructures sont les « enfants naturels » de ce genre de réacteur. En effet, si Friedrich et al. avaient encore diminué l’espace entre les plaques et la taille des espaceurs, ils seraient arrivés aux dimensions micrométriques. Cependant, dans leur revue de la littérature consacrée aux réacteurs lit fixe autotherme, Kolios et al. [69] ne mentionnent jamais les réacteurs microstructurés comme moyen possible pour la réalisation de couplages énergétiques.

Il semble ainsi qu’il y a encore un mur étanche entre la recherche technologique en microréaction et la recherche qui provient d’une approche plus industrielle de l’intensification des procédés.

Ces systèmes ne sont cependant pas tout à fait identiques. En effet, les espaceurs dans les systèmes microstructurés sont plus massifs, leur épaisseur étant généralement similaires à celles du canal, l’influence bénéfique sur le transfert de chaleur est évidente.

Lors des dernières conférences IMRET de Strasbourg (mai 2001) et de la Nouvelle Orléans (mars 2002), de nombreux travaux étaient consacrés à la production d’hydrogène dans des systèmes microstructurés.

Irving et al. [70] ont ainsi réalisé le steam reforming du méthane à 800 °C en utilisant un réacteur avec une partie combustion du méthane et une partie réaction de reforming. Le transfert de chaleur n’est cependant pas intégré et la présence de micro-échangeurs de chaleur est nécessaire.

La puissance électrique réalisable grâce à l'hydrogène produit est cependant très faible car il ne s'agit ici que de quelques canaux catalytiques.

Whyatt et al. [71] du Pacific Northwest National Laboratory ont construit un ensemble évaporateur brûleur/réacteur afin de produire, par steam reforming de l'iso-octane, la quantité d'hydrogène nécessaire à une pile à combustible de 13.7 kW. Le réacteur employé est microstructuré sans plus de détails et le transfert de chaleur du brûleur au réacteur se fait au travers d'échangeurs de chaleur microstructurés.

Pattekar et al. [72] présentent un microréformeur du méthanol qui est enserré par un corps de chauffe électrique. Le couplage thermique ne semble pas être une priorité des auteurs.

Enfin à la Nouvelle Orléans en 2002, Whyatt et al. [73] ont présenté des résultats concernant le développement d'un réformeur microstructuré, l'étape de combustion précédait cependant le réacteur et n'était pas intégrée dans ce dernier. Les réactifs envisagés pour la production d'hydrogène sont le méthane, le propane, le butane et l'iso-octane, et nécessitent, comme nous l'avons vu, des températures bien supérieures à celles du steam reforming du méthanol.

L'intégration complète de réactions exothermiques et endothermiques n'a donc, à notre connaissance, pas encore été réalisée dans des systèmes microstructurés. Le travail présenté ici est donc tout à fait original et devrait permettre de faire progresser les connaissances en intégration des procédés dans les systèmes microstructurés.

3 Partie expérimentale

3.1 *Préparation des catalyseurs*

3.1.1 Catalyseur à base de cuivre pour le steam-reforming du méthanol

Afin de déposer sous forme de couche mince – typiquement 5 μm – le catalyseur, fourni sous forme de poudre, il est nécessaire d'uniformiser et de réduire la taille de ses particules. L'utilisation d'un moulin à attrition s'est révélée impérative. En effet cet appareil a suffisamment de puissance pour réduire la taille des particules en dessous du micron.

3.1.1.1 *Appareillage*

Lors de la préparation de la suspension de catalyseur, un moulin à attrition (PE 075 moliNEx, Netzsch SA, Altendorf, Suisse) comprenant un pot, des billes et un axe à trois disques a été utilisé (figure 3.1). 700 g de billes en oxyde de zirconium, d'un diamètre de 1 mm environ, sont nécessaires lors de l'opération. Les disques, excentrés par rapport au moyeu, sont en oxyde d'aluminium. Ces derniers présentent une usure assez prononcée lors d'utilisations répétées mais ils ont l'avantage de ne pas introduire dans la préparation de composants métalliques qui pourraient avoir une activité catalytique propre.

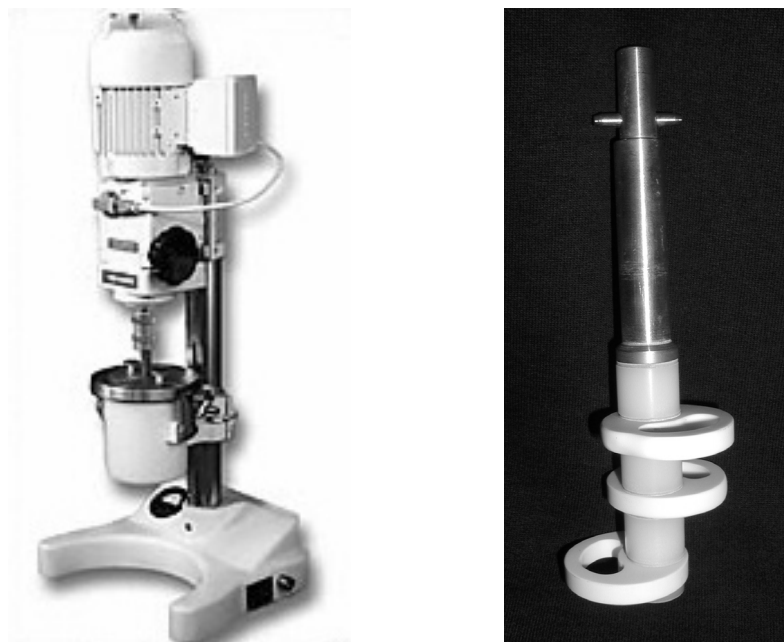


Figure 3.1 : A gauche, moulin à attrition. A droite, l'axe de broyage avec les disques excentrés en alumine.

Pour la même raison, l'intérieur du pot d'attrition, d'un volume de 0.6 litre, est recouvert d'une couche de céramique. L'échauffement dû au frottement étant important, il est nécessaire de

refroidir le pot d'attrition à l'aide d'eau froide circulant dans un double manteau. La figure 3.1 montre une vue d'ensemble du moulin d'attrition et le moyeu avec les disques excentrés.

3.1.1.2 Mise en œuvre

Dans le pot d'attrition, 50 g de catalyseur (la provenance et les caractéristiques des catalyseurs et des réactifs employés sont indiquées au paragraphe 3.6), dont le diamètre des particules est inférieur à 70 μm , sont mélangés avec les billes en zirconium ; il est ensuite ajouté environ 150 ml d'une solution de polyvinylpyrrolidone (PVP) 2 %_{masse} dans de l'isopropanol afin de juste recouvrir les billes. Une fois le couvercle ajusté, la vitesse d'agitation est progressivement augmentée jusqu'à 1700 tours par minute. L'attrition est stoppée après trois heures. La suspension de catalyseur est alors filtrée sur une grille métallique ; pour récupérer un maximum de catalyseur, les billes sont rincées avec un supplément de solution de PVP. Il s'ensuit que le volume final de suspension approche 0.75 litre. De ce fait la densité de catalyseur en suspension est environ de 67 g · litre⁻¹.

Cette masse de 50 g de catalyseur par opération est optimale. Au-delà, il devient difficile de séparer billes et catalyseur, le fluide étant trop visqueux. Il est toujours possible de concentrer une suspension qui aurait été diluée en évaporant une partie de l'isopropanol ; cependant toutes ces manipulations sont salissantes et peu aisées. En dessous de cette masse de 50 g, l'attrition n'est plus efficace et la perte de produit lors des opérations de séparation devient importante par rapport à la masse mise en jeu.

A la fin de l'opération, les différentes pièces de l'appareillage sont nettoyées à grande eau. Les billes sont ensuite remises dans le pot d'attrition pour une heure, cette opération permettant de nettoyer complètement le système et d'éliminer toute trace de catalyseur.

Avant son utilisation, la suspension de catalyseur est déposée dans un bain à ultrasons (Branson 1200) pendant 15 minutes afin de disloquer les agglomérats puis est agitée fortement pour l'homogénéiser. Cette opération est répétée trois fois afin d'avoir l'assurance que tout le catalyseur est en suspension et que la concentration de ce dernier est identique lors de chaque opération.

3.1.2 Catalyseur à base de cuivre pour l'oxydation totale du méthanol

Afin de tester l'activité du catalyseur de steam reforming pour la réaction d'oxydation totale du méthanol, la même suspension de catalyseur que celle décrite ci-dessus est utilisée pour préparer les plaques destinées à réaliser l'oxydation totale du méthanol.

3.1.3 Catalyseur au cobalt pour l'oxydation totale du méthanol

Une solution aqueuse de nitrate de cobalt (nitrate de cobalt hexahydraté, purum, Fluka Chemie AG, Buchs, Suisse) 0.4 M a été préparée.

3.2 Support pour le catalyseur

3.2.1 Plaques microstructurées fournies par le Centre de Recherche de Karlsruhe

Le Centre de Recherche de Karlsruhe nous a fourni les plaques microstructurées sur lesquelles sera déposé le catalyseur. Le matériel composant ces plaques est soit de l'acier inoxydable (DIN 1.4435) soit un alliage de fer, chrome, aluminium communément appelé « FeCrAlloy » (DIN 1.4767). Plusieurs types de plaques ont été utilisés. Le numéro correspond au réacteur dans lequel elles sont utilisées (paragraphe 3.4). Il n'y a donc pas de type 1 car cela correspond au lit fixe.

Type 2 : Plaque de 2 cm de long, 2 cm de large et 200 μm d'épaisseur. 33 canaux de 100 μm de profondeur, 200 μm de largeur (espace intercanal de 100 μm) et 2 cm de long sont creusés dans cette plaque.

Type 3 : Plaque de 4 cm de long, 4 cm de large et 200 μm d'épaisseur. 100 canaux de 100 μm de profondeur, 200 μm de largeur (espace intercanal de 100 μm) et 4 cm de long sont creusés dans celle-ci (figure 3.2, gauche)

Type 4 : Plaque de 7.8 cm de long, 2.3 cm de large et 200 μm d'épaisseur. Les canaux ont une forme de esse. Dans leur partie rectiligne, ils ont 3 cm de longueur pour une profondeur de 110 μm et une largeur de 320 μm . L'espace intercanal est de 150 μm . Dans la partie courbée, il n'y a que 17 canaux, chacun se séparant en deux dans la partie rectiligne (figure 3.2, droite).

Il est possible, avec l'alliage « FeCrAlloy », de former une fine couche (environ 5 μm) d'alpha-alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en surface par traitement thermique (5 heures à 1000 °C). Les détails de procédure ainsi que des analyses détaillées ont été publiés par nos partenaires du Centre de Recherche de Karlsruhe Haas-Santo et Goerke [40].

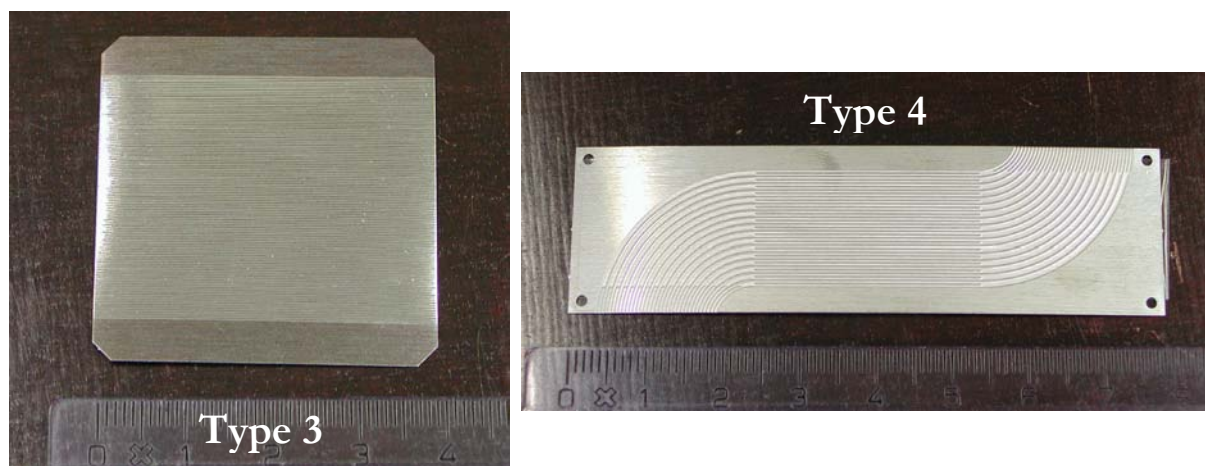


Figure 3.2 : A gauche, plaques de type 3, 4 cm par 4 cm, 100 canaux.
A droite, plaque de type 4, 34 canaux dans la partie centrale. Les plaques de type 2 sont identiques à celles du type 3 (à gauche) mais mesurent 2 cm par 2 cm.

3.2.2 Fibres métalliques

Les fibres métalliques employées comme support du catalyseur proviennent de la Maison Southwest Screens & Filters SA (Sprimont, Belgique). Ces fibres en acier inoxydable ont une épaisseur de 0.7 mm et un diamètre de « pores » d'environ 60 μm (selon les spécifications du fournisseur). Elles sont coupées aux mêmes dimensions que les plaques de type 3.

Ces plaques et fibres sont, avant toute utilisation, nettoyées à l'isopropanol (15 minutes dans un bain à ultrasons) afin d'enlever toutes traces de contaminants organiques provenant de l'usage.

3.2.3 Plaques avec piliers, micro lit fixe

Pour la réalisation du micro lit fixe, des plaques de 4 cm de long, 4 cm de large et 300 μm d'épaisseur sont employées. A la surface de cette plaque sont répartis de manière homogène 900 cylindres d'un diamètre de 750 μm et d'une hauteur de 200 μm constituant un réseau de piliers organisé.

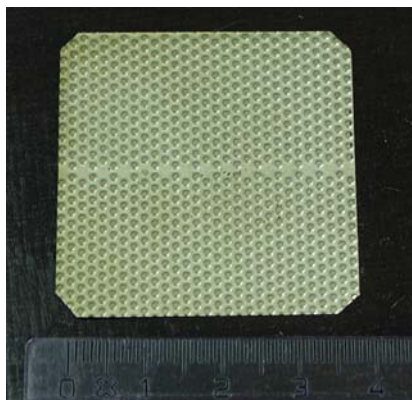


Figure 3.4 : Plaque avec piliers, 4 cm par 4 cm, 900 piliers de 200 μm de haut.

3.3 *Déposition du catalyseur*

3.3.1 Mise en œuvre pour le catalyseur à base de cuivre sur les plaques microstructurées

Une fois les plaques propres pesées, les canaux sont remplis avec la suspension de catalyseur (paragraphe 3.1.1.2) à l'aide d'une seringue. Lorsque l'isopropanol s'est évaporé, le catalyseur qui n'est pas déposé dans les canaux est enlevé soigneusement en raclant le dessus des canaux. Pour les plaques de type 3 (volume des canaux de 0.08 ml par plaque) il est ainsi possible de déposer, théoriquement, environ 5 mg de catalyseur selon les données du paragraphe 3.1.1.2. S'il est nécessaire de disposer de plus de catalyseur, il est toujours possible de renouveler l'opération de déposition du catalyseur. Les plaques sont ensuite chauffées pendant 5 heures à 300 °C dans un four à air ambiant pour calciner le PVP. La masse de catalyseur déposée est déterminée par pesée. La déposition de catalyseur sur les plaques de type 4 est plus problématique car il convient de remplir uniquement la partie rectiligne des canaux. Après plusieurs tentatives pour empêcher le catalyseur de couler dans la partie non rectiligne des canaux (blocage des canaux avec de la bande adhésive, du plastique mou...), il est apparu que la meilleure méthode est de remplir les canaux peu à peu. La pression capillaire empêchant la suspension de sortir des canaux (différence de taille entre les canaux rectilignes et la partie courbée). Cette méthode simple est néanmoins coûteuse en temps (plusieurs heures pour 20 plaques).

3.3.2 Mise en œuvre pour le catalyseur à base de cuivre sur les fibres métalliques

Les fibres métalliques sont préalablement calcinées à 500 °C pendant 8 heures. Une suspension dans de l'isopropanol de 50 g · litre⁻¹ du catalyseur à base de cuivre est réalisée (seule la fraction des particules de catalyseur ayant un diamètre inférieur à 60 µm est utilisée) – il ne s'agit ici pas de la suspension de catalyseur décrite au paragraphe 3.1.1.

Après homogénéisation de la suspension au bain à ultra-sons, les fibres y sont immergées pendant 5 secondes. L'évaporation subséquente de l'isopropanol se fait à température ambiante. Cette immersion est ensuite répétée jusqu'à obtention de la masse de catalyseur désirée. Les fibres sont ensuite calcinées à 300°C pendant une heure.

3.3.3 Mise en œuvre pour le catalyseur au cobalt sur les plaques microstructurées

Les canaux sont remplis avec la solution aqueuse de nitrate de cobalt 0.4 M, puis l'eau est évaporée à température ambiante. Les plaques sont ensuite portées à une température de 120 °C (pour 15 minutes) afin de permettre une meilleure dispersion du catalyseur à la surface du métal par liquéfaction du sel de cobalt. Les plaques sont enfin calcinées pendant une heure à 350 °C de manière à former l'oxyde de cobalt, catalyseur de l'oxydation totale du méthanol.

3.3.4 Mise en œuvre pour le catalyseur à base de cuivre sur les plaques à piliers

Les plaques sont recouvertes de catalyseur en poudre ($60\text{ }\mu\text{m} < \text{diamètre des particules} < 125\text{ }\mu\text{m}$), l'excès est ensuite enlevé en égalisant la surface. Les plaques sont ensuite soigneusement mises dans le réacteur. Afin de maintenir le catalyseur sur les plaques, deux frites métalliques sont disposées à l'entrée et la sortie des plaques.

3.4 Réacteurs

3.4.1 Lit fixe

Un réacteur tubulaire en quartz, d'un diamètre intérieur 6 mm et d'une longueur de 20 cm, a été utilisé. Afin de permettre un meilleur transfert de chaleur, des billes en quartz sont disposées de part et d'autre du lit catalytique (diamètres des particules de catalyseur compris entre $125\text{ }\mu\text{m}$ et $250\text{ }\mu\text{m}$). Un thermocouple permet de mesurer la température au cœur du lit. Le réacteur est chauffé à l'aide de bandes chauffantes. La régulation se fait par l'intermédiaire d'un thermocouple situé entre la bande chauffante et la paroi du tube. Il n'est en effet pas possible de contrôler la température à l'aide du thermocouple dans le lit et ceci à cause des oscillations de $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui perturbent le fonctionnement du régulateur.

3.4.2 Réacteur de test pour les plaques : Test Unit

Ce réacteur en acier inoxydable (figure 3.5) permet de tester l'activité du catalyseur déposé sur les plaques de type 2 lors de l'élaboration de la technique de déposition. Il permet de ranger 20 plaques de manière ordonnée et reproductible.

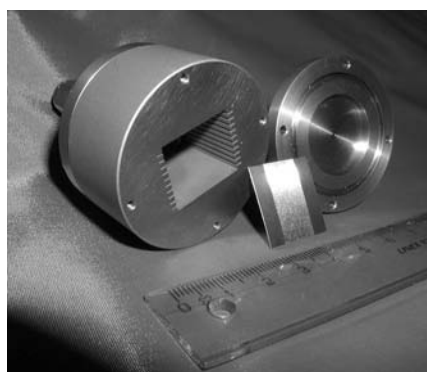


Figure 3.5 : “Test Unit” permettant de tester jusqu’à 20 plaques microstructurées.
Construit par l’atelier du département de microtechnique de l’EPFL.

Il est chauffé extérieurement par un collier électrique. Une fritte métallique, disposée à l'entrée, crée une perte de charge supérieure à celle produite par le passage du gaz entre les plaques ; ceci

permet d'éviter tout chemin préférentiel dans ce réacteur. Il est important de noter que ce réacteur n'est pas un réacteur microstructuré en le sens où les canaux ne sont pas fermés sur le dessus. Il a été fabriqué par l'atelier de mécanique du département de microtechnique de l'EPFL sur des plans réalisés par nous-même. L'étanchéité des deux couvercles est réalisée par un « O-ring » en Isolast[®] 8325 (Maison Busak+Shamban SA, Crissier, Suisse) supportant une température de 300°C.

3.4.3 K1 – Réacteur à un passage

Réacteur microstructuré à un passage (figure 3.6). Ce réacteur est conçu pour être utilisé avec les plaques de type 3. Il permet de former, à l'aide de 25 plaques, 2'500 canaux. Une fritte métallique, disposée juste avant les plaques microstructurées, permet de créer une perte de charge supérieure à celle des canaux. Ainsi il doit être possible de réaliser une distribution du flux de gaz équivalente entre les canaux. Une plaque microstructurée avec un seul canal de 260 μm de diamètre a été insérée dans la pile de plaques réactionnelles ; la sonde de température permettant le contrôle du régulateur (Thermocouple de type K, \varnothing : 250 μm , Thermocoax AG, Dietikon, Suisse) peut être placée en plusieurs endroits du réacteur (figure 3.6, droite). Deux plaques de 5 mm d'épaisseur en acier inoxydable, placées de part et d'autre de la pile de plaques, servent à compresser le tout afin de fermer les canaux. Un joint en graphite permet d'étanchéifier l'ensemble du réacteur. Corps et couvercle sont chauffés par 8 cartouches chauffantes d'une puissance totale de 600 W. Ce réacteur a été construit par le Centre de Recherche de Karlsruhe (FZK) avec notre collaboration pour le dimensionnement.

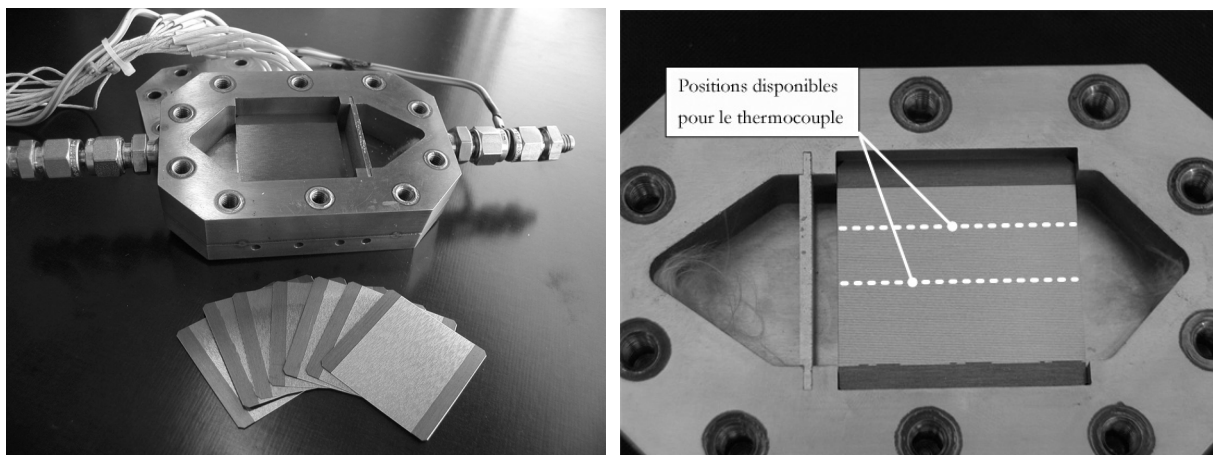


Figure 3.6 : Réacteur microstructuré K1 construit par le Centre de Recherche de Karlsruhe permettant de tester jusqu'à 25 plaques 4 cm par 4 cm (à gauche). La mesure de la température peut se faire en plusieurs endroits (à droite).

3.4.4 K2 – Réacteur de couplage

Réacteur microstructuré à deux passages (figure 3.7). Ce réacteur est conçu pour permettre la mise en œuvre de deux réactions – dans deux chambres réactionnelles séparées – de manière co-courante ou contre-courante. De la même manière que pour le réacteur à un passage, une plaque comprenant un canal de 260 μm permet d'insérer un thermocouple et de mesurer la température au sein du réacteur. Ce dernier est rendu étanche à l'aide d'un joint en graphite. Le chauffage est assuré par deux plaques en cuivre disposées de chaque côté du réacteur et comprenant au total 8 cartouches chauffantes d'une puissance totale de 1'000 W. Ces deux plaques ainsi que deux cartouches sont visibles sur la figure 3.7, à droite.

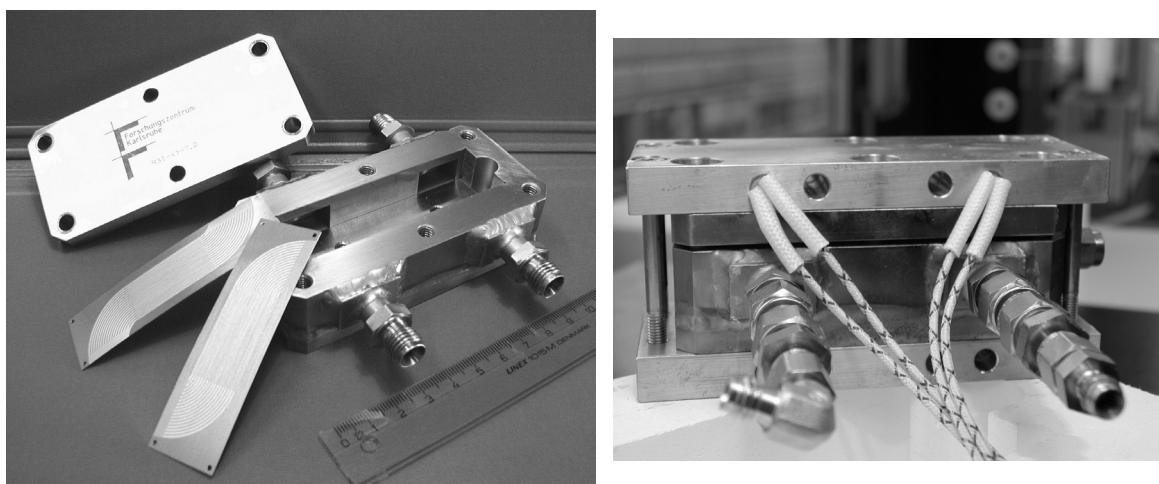


Figure 3.7 : A gauche : réacteur microstructuré construit par le Centre de Recherche de Karlsruhe permettant de réaliser simultanément deux réactions couplées par échange thermique.

A droite : plaques de chauffage en cuivre enserrant le réacteur.

Deux cartouches chauffantes sur huit sont visibles.

Le but de ce réacteur étant de fonctionner de manière autotherme, l'isolation est capitale. Une coque en Insulpac® (Maison Insultech, Wangen bei Olten, Suisse) a été construite.

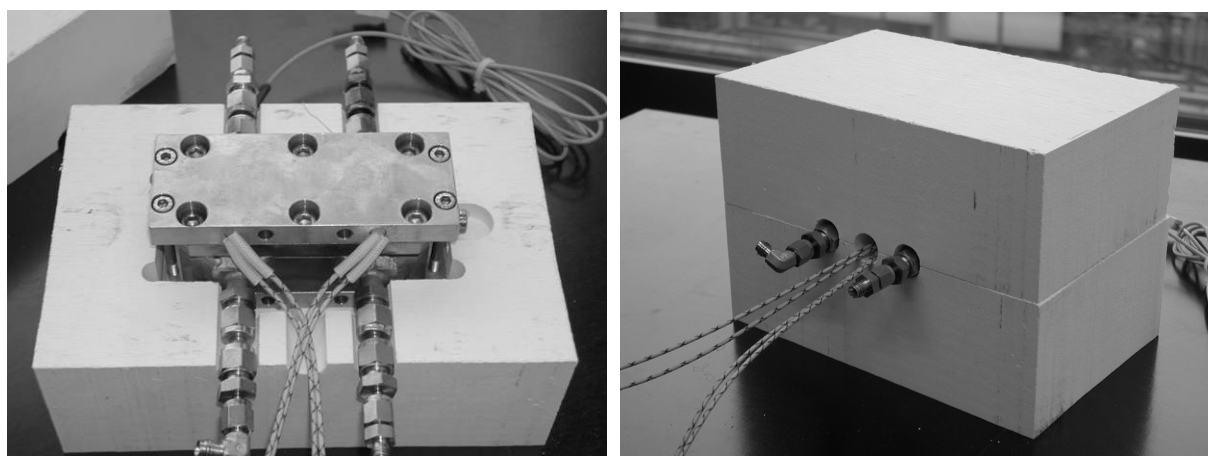


Figure 3.8 : Coque d'isolation thermique en Insulpac® du réacteur consacré au couplage des réactions et devant fonctionner de manière autotherme.

Elle permet d'y enfermer le réacteur. Comme il est possible de le voir sur la figure 3.8, de nombreux tuyaux (deux entrées de réactifs et deux sorties de produits) ainsi que des câbles (alimentation électrique des cartouches chauffantes et thermocouple) sortent de la coque d'isolation diminuant d'autant son efficacité.

3.5 Banc de test

3.5.1 Généralités

Le banc de test doit permettre de mettre en œuvre la réaction de steam-reforming du méthanol dans les différents réacteurs décrits ci-dessus et ceci pour des conditions opérationnelles très différentes (concentration des réactifs, notamment). La figure 3.9 montre le schéma de l'installation employée. Il est possible de la diviser en trois parties :

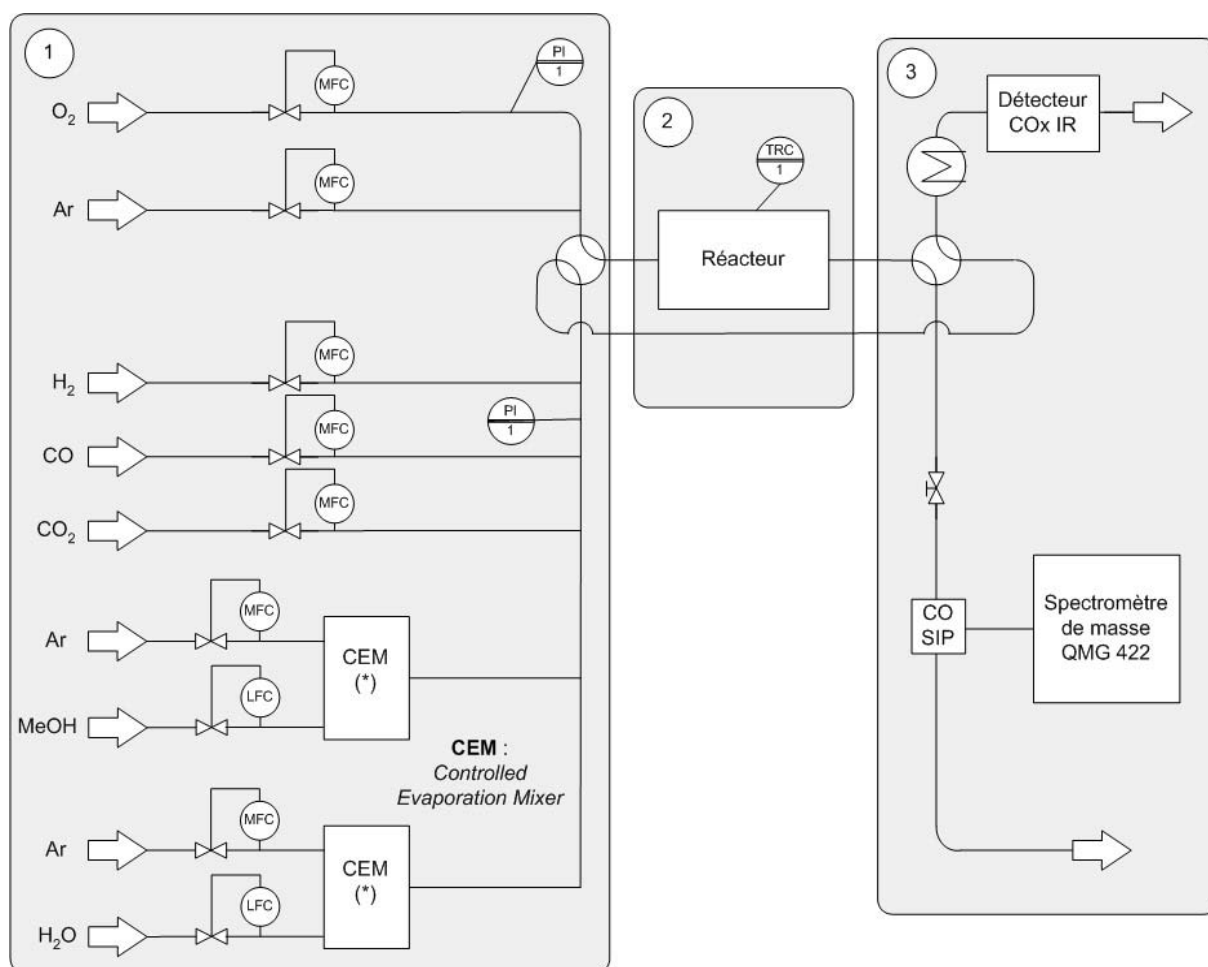


Figure 3.9 : Plan de l'installation
 ① Alimentation, ② Réacteur, ③ Analyse.

3.5.2 L'alimentation

La réalisation étant identique pour les deux liquides utilisés (méthanol et eau), nous décrivons uniquement celle du méthanol. Il est nécessaire de mettre en phase gazeuse le méthanol. Pour ce faire un évaporateur a été utilisé. Un flux de méthanol (dosé par un débitmètre massique pour liquide) et un flux d'argon (dosé par un débitmètre massique pour gaz) sont tout d'abord mélangés – ce flux d'argon est nécessaire pour réaliser une bonne évaporation. Les débitmètres massiques ainsi que l'évaporateur viennent de la Maison Bronkhorst High-Tech B.V. (Ruurlo, The Netherlands). Le rapport molaire argon/liquide à évaporer est un paramètre important, en effet, il a été remarqué que, pour certains rapports molaires, le flux gazeux sortant de l'évaporateur oscillait avec une grande amplitude (phénomène mis en évidence avec le spectromètre de masse). Il a été ainsi déterminé expérimentalement un rapport molaire gaz/liquide propre à chaque liquide qui permet de réaliser un flux stable. Le débitmètre massique pour liquide est alimenté par un réservoir de méthanol. Au-dessus du liquide est appliquée une surpression de 3 bars à l'aide d'argon. La température de l'évaporateur est fixée à 120 % de la température d'ébullition – en degrés Celsius – du liquide. Cette température ne joue pas de rôle dans le phénomène d'oscillations décrit ci-dessus. Cependant elle ne saurait être plus élevée que la température « générale » de l'installation – 150 °C – ceci afin d'éviter une condensation dans la partie restante de l'installation. Le flux gazeux est ensuite dirigé vers le réacteur.

3.5.3 Le réacteur

En amont du réacteur se trouvent une vanne quatre voies qui permet de diriger le flux réactionnel soit dans le réacteur soit vers le by-pass ; de même en aval du réacteur, il est possible de diriger le flux réactionnel vers l'analyse ou non. Le réacteur lui-même est décrit plus haut. La température à l'intérieur de ce dernier est réglée à l'aide d'un régulateur PID.

3.5.4 L'analytique

La partie analytique est constitué de trois appareils : un spectromètre de masse et deux détecteurs d'oxydes de carbone. La prise d'échantillons pour le spectromètre de masse se fait dans la chambre d'analyse du détecteur de monoxyde carbone (COSIP), cette dernière est décrite plus loin.

3.5.4.1 *Le spectromètre de masse*

Il vient de la Maison Inficon, Lichtenstein. C'est un spectromètre de masse quadrupolaire de génération QMG422 équipé d'un source d'ions à rayons croisés. Le détecteur d'ions utilisé est de type SEM 90° hors-axe. A cause de la haute condensabilité des produits utilisés l'ensemble de la chambre d'analyse du spectromètre de masse est chauffé à environ 150 °C à l'aide de bandes chauffantes. La partie supportant les deux détecteurs (SEM et Faraday) étant constituée d'un

alliage différent, la température ne dépasse pas les 70 °C dans cette dernière, permettant ainsi un bon fonctionnement de l'électronique. Les différents rapports masse sur charge m/e suivants ont été choisis pour étudier le steam reforming du méthanol :

$$\text{Ar} : 40, \text{CO}_2 : 44, \text{CH}_3\text{OH} : 31, \text{CO} : 28, \text{H}_2\text{O} : 18, \text{H}_2 : 2$$

L'argon est utilisé comme standard interne à la place de l'azote car la masse moléculaire de ce dernier se confond avec celle du monoxyde de carbone.

Le signal de l'eau est suivi uniquement à des fins qualitatives. En effet, il y a toujours un grand bruit de fond dû à l'eau car elle s'adsorbe particulièrement bien sur les parois du spectromètre de masse. Il n'y a pas que l'eau qui s'adsorbe, en effet des interactions entre H_2 , CH_3OH et H_2O peuvent être mises en évidence. CO et CO_2 ne sont pas affectés par la présence de ces trois composés.

Ainsi la calibration du spectromètre de masse se fait en plusieurs étapes : un « blanc » est réalisé pour avoir le signal de fond du spectromètre de masse. Ces valeurs obtenues sont soustraites des mesures effectuées par la suite. Pour calibrer les valeurs maximales des produits, trois calibrations différentes sont effectuées : les oxydes de carbones sont calibrés en présence de H_2 . L'hydrogène est calibré en présence de CH_3OH , H_2O . Enfin la calibration du méthanol et du standard interne (argon) se fait en présence de H_2 et H_2O .

Cette procédure a été testée avec succès en analysant un mélange de composition connue. Les différents débits molaires ont pu être déterminés avec une précision suffisante ($\pm 1\%$), exception faite de l'eau comme mentionné précédemment.

Le standard interne joue un rôle de première importance dans la détermination des flux molaires et donc de la conversion. En effet, la réaction de steam reforming du méthanol donne quatre molécules pour deux molécules réagissantes. Cette expansion volumique pourrait être négligé en travaillant à des concentrations basses (inférieures à 5 % de méthanol), or il est nécessaire de travailler ici avec des flux comprenant environ 40 % de méthanol, 50 % d'eau et 10 % d'inerte. Dès lors, il faut tenir compte de cette expansion volumique ; un standard interne est utilisé à ce propos. Le paragraphe suivant explique comment ce standard est employé pour calculer la conversion réelle du méthanol.

Le coefficient d'expansion volumique dans un système ouvert est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{F_{(X=1)} - F_0}{F_0} \quad (3.1)$$

où $F_{X=1}$ est le flux molaire total pour une conversion complète du composant clef, dans notre cas le méthanol et F_0 , le flux molaire total initial. En supposant une expansion volumique linéaire, il est possible d'écrire, pour un gaz parfait :

$$F_s = F_0 (1 + \alpha X) \quad (3.2)$$

Dans le cas d'un composant inerte, l'égalité suivante est triviale :

$$F_s \cdot x_{s,\text{inerte}} = F_0 \cdot x_{0,\text{inerte}} \quad (3.3)$$

en remplaçant F_s par l'équation 3.2, la fraction molaire d'inerte (x_i) est liée à l'expansion volumique.

$$\frac{x_{0,\text{inerte}}}{x_{s,\text{inerte}}} = 1 + \alpha X = \frac{F_s}{F_0} \quad (3.4)$$

La conversion en méthanol est calculée ainsi :

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{F_{0,\text{CH}_3\text{OH}} - F_{s,\text{CH}_3\text{OH}}}{F_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{F_0 \cdot x_{0,\text{CH}_3\text{OH}} - F_s \cdot x_{s,\text{CH}_3\text{OH}}}{F_0 \cdot x_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} = 1 - (1 + \alpha X) \frac{x_{s,\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (3.5)$$

En substituant l'expression de la dilatation volumique par celle obtenue ci-dessus :

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 - \frac{x_{0,\text{inerte}}}{x_{s,\text{inerte}}} \frac{x_{s,\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (3.6)$$

Ainsi l'addition d'un gaz inerte permet de calculer la conversion véritable du réactif clef car les différents appareils d'analyses mesurent uniquement des fractions molaires et non des flux molaires.

3.5.4.2 Le détecteur de monoxyde de carbone (COSIP)

Ce détecteur a été développé par le groupe du Dr. G. Reinhardt de l'institut de chimie physique et théorique de l'Université Eberhard Karls de Tübingen (Allemagne).

Ce capteur est constitué d'une couche épaisse d'oxyde d'étain dopé avec plusieurs autres composés. La dépendance de la conductivité électrique est basée sur l'adsorption et la réaction catalytique réversible à la surface du semi-conducteur des gaz analysés. Ce qui provoque un transfert d'électrons dans le métal et donc modifie la conductivité électrique.

La figure 3.10 montre une vue schématique de ce capteur (adapté de [74]).

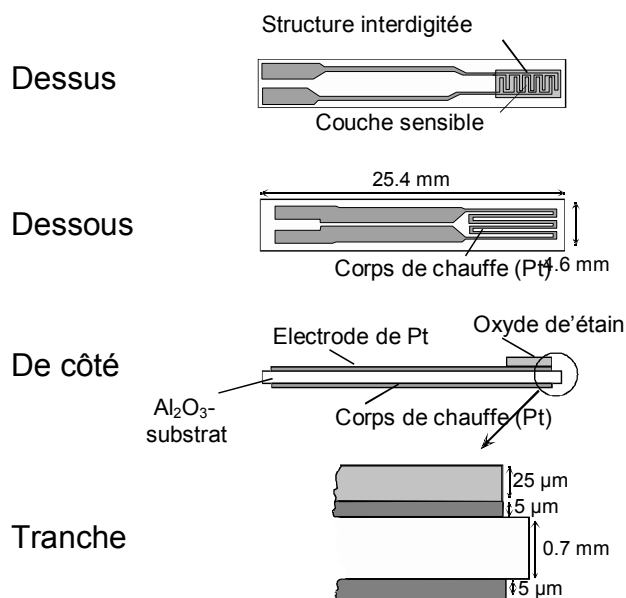


Figure 3.10 : Schéma du détecteur de monoxyde de carbone COSIP.

Ce capteur prend place dans une cellule de mesure qui permet également de connecter le capillaire du spectromètre de masse. Le volume de cette cellule doit être minimal pour ne pas élargir plus que nécessaire la distribution de temps de séjour avant la mesure par le spectromètre de masse.

La capacité de détection ainsi que la durée de vie de ce capteur seront étudiées lors de nos différences expériences.

3.5.4.3 Le détecteur d'oxydes de carbone

Un détecteur d'oxydes de carbone Ultramat (Ultramat 22P, Siemens) a été utilisé. Les produits à basses températures d'ébullition (eau et méthanol) sont au préalable condensés afin de ne pas entrer dans le détecteur. La limite supérieure de concentration pour le CO₂ étant limité par cet appareil à 10 %, une dilution avec de l'argon a été nécessaire. Ainsi c'est seulement le rapport CO₂/CO qui a été déterminé.

3.5.4.4 Chromatographie en phase gazeuse

Cet instrument d'analyse a également été utilisé au début du travail. Il s'agissait d'un Chromatopac C-R6A (Maison Shimadzu, Reinach, Suisse). Une colonne HP-5 MS couplée avec un détecteur FID permettait d'analyser le méthanol. Une seconde colonne Carboxen 10-10

couplée avec un détecteur TCD analysait les autres produits. Cependant le temps d'analyse et de rétablissement de l'appareil (45 minutes au total) nous a fait préférer le spectromètre de masse.

3.6 Produits employés

Tous les gaz proviennent de la Maison Carbagas (Lausanne, Suisse).

Tableau 3.1 : Pureté des gaz employés.

<i>Gaz</i>	<i>Pureté</i>
Argon	> 99.998 %
Azote	> 99.995 %
Dioxyde de carbone	> 99.998 %
Hydrogène	> 99.995 %
Monoxyde de carbone	> 99.995 %
Oxygène	> 99.95 %

Les autres produits chimiques employés ont les spécifications suivantes :

Tableau 3.2 : Provenance des produits chimiques.

<i>Composé</i>	<i>Pureté</i>	<i>Fournisseur</i>
Méthanol	> 99.8 %	Fluka Chemie AG, Buchs, Suisse
Isopropanol	Purum (> 99.0 %)	Id.
Nitrate de cobalt hexahydrate	Purum (< 99.0 %)	Id.
Polyvinylpyrrolidone (PVP)		Sigma-Aldrich, Buchs, Suisse

Enfin les catalyseurs reçus de Süd-Chemie AG (Münich, Allemagne).

G-66MR, composition selon fiche de sécurité : oxyde d'aluminium : 10.0 %, oxyde de cuivre : 33.0 %, oxyde zinc : 47.0 % (solde 10.0 % inconnu). Ce catalyseur fourni ici provient directement de l'étape de calcination et n'a ainsi pas été mélangé avec des liants.

C 18 HA, composition selon fiche de sécurité : graphite : 2.0 – 3.0 %, oxyde d'aluminium : 8.0 – 15.0 %, oxyde de cuivre : 50.0 – 60.0 %, oxyde de zinc : 25.0 – 35.0 %. Ce catalyseur est fourni sous forme de poudre (boulettes concassées).

3.7 Expériences effectuées

Le tableau suivant présente les différentes expériences effectuées lors de ce travail de doctorat.

Tableau 3.3 : Résumé des expériences effectuées.

Type d'expériences	Détail	§
Caractérisation du catalyseur	- Détermination quantitative des trois composés constitutifs (aluminium, cuivre, zinc) des catalyseurs employés par spectroscopie d'absorption atomique.	4.1
	- Caractérisation de la surface spécifique par la méthode BET.	4.1
Formation de la couche catalytique	- Formation de couches catalytiques par le procédé sol-gel. Variation des variables de préparation.	4.3
	- Synthèse de catalyseurs Cu/Zn/Al par co-précipitation et formation de couche par procédé sol-gel.	4.3
	- Attrition du catalyseur G-66 MR, détermination du meilleur solvant ainsi que du dispersant.	4.3
	- Mesures des diamètres de particules de catalyseur avant, pendant, après l'attrition par diffraction laser et rayons-X.	4.3
Hydrodynamique	- Tests d'adhésion.	4.2
	- Mesure de la distribution de temps de séjour pour des plaques avec et sans catalyseur.	4.4
	- Mesure de la distribution de temps de séjour avec réduction du volume mort.	4.4
	- Influence du débit total sur la dispersion du temps de séjour.	4.4
Détermination de la cinétique du steam reforming	- Détermination des paramètres cinétiques (ordre partiel des réactifs, constante de vitesse) en régime différentiel sur le catalyseur en lit fixe et sur le catalyseur déposé sur des plaques microstructurées.	5.1
	- Modifications de l'installation pour permettre le travail à hautes concentrations. Mise en service des débitmètres liquides, des évaporateurs ainsi que du spectromètre de masse.	
	- Développement de la méthode d'analyse du spectromètre de masse.	
	- Analyse cinétique intégrale en réacteur microstructuré, détermination des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation.	5.2
Détermination des conditions optimales	- Mise en évidence de l'inhibition de l'hydrogène sur la vitesse de réaction. Compromis taux de conversion / sélectivité.	5.3

de réaction		
	- Evolution de la sélectivité en fonction du taux de conversion.	5.5
	- Influence du rapport eau/méthanol sur la sélectivité en CO ₂ .	5.5
	- Mesure de la désactivation du catalyseur à haute température (100 heures à 300 °C, 50 heures à 315 °C, 50 heures à 330 °C).	5.5
Activité catalyseurs	autres	
	- Détermination de l'activité du catalyseur C18 HA en régime intégral, comparaison des activités initiales.	5.3
Autres réacteurs		
	- Formation de couches catalytiques sur différents types de plaques pour notre partenaire industriel.	
	- Détermination de l'activité du couple catalyseur/réacteur d'Atotech (conversion en fonction du temps de séjour modifié pour plusieurs températures).	
	- Réalisation et détermination de l'activité d'un micro lit fixe avec le catalyseur G-66 MR ($X=f(W/F, T)$).	5.6
	- Réalisation et détermination de l'activité de ce même catalyseur déposé dans des fibres métalliques pour différentes fractions catalytiques ($X=f(W/F, T)$).	5.6
Oxydation totale du méthanol		
	- Détermination de l'activité du catalyseur à base de cuivre pour l'oxydation totale du méthanol.	6.1
	- Etude d'un catalyseur à base de cobalt en lit fixe, température minimale assurant une conversion totale.	6.2
	- Elaboration d'une méthode pour la fabrication d'une couche catalytique d'oxyde de cobalt la plus homogène possible.	
	- Détermination des paramètres cinétiques de l'oxydation totale du méthanol sur oxyde de cobalt (ordres partiels, constante de vitesse, énergie d'activation).	6.2
Couplage thermique		
	- Installation du détecteur de monoxyde carbone en collaboration avec l'Université de Tübingen.	
	- Intégration de la partie « oxydation totale du méthanol » dans l'installation existante.	7.2
	- Caractérisation du comportement thermique du réacteur.	7.4
	- Réalisation de l'isolation ainsi que du système de chauffage.	7.4
	- Dynamique du couplage à différents rapports SR/TOX.	7.6
	- Influence du sens de couplage sur la conversion.	7.7
	- Influence du sens de couplage sur la sélectivité en CO ₂ .	7.8
	- Profil de température dans le réacteur de couplage.	7.10

4 Couche catalytique – Résultats & discussion

4.1 *Analyse des catalyseurs*

La composition des catalyseurs G-66 MR et C 18 HA a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique (AA-6650 de la Maison Shimadzu, Reinach, Suisse) après dissolution des deux catalyseurs dans de l'acide nitrique. Les compositions suivantes ont été mesurées et sont résumées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Composition des catalyseurs G-66 MR et C 18 HA.
Résultats en pourcentage massique.

<i>Composé</i>	<i>G-66 MR</i>	<i>C 18 HA</i>
Oxyde d'aluminium	11.5 %	10.7 %
Oxyde de cuivre	40.5 %	43.2 %
Oxyde de zinc	28.3 %	30.6 %
Total	80.3 %	84.5 %

Nous n'avons pas cherché à déterminer la présence d'autres éléments que ceux indiqués par Süd-Chemie afin de respecter les intérêts de l'entreprise qui nous a remis ces catalyseurs gracieusement.

Comme mentionné au paragraphe 3.6, le catalyseur C 18 HA contient également du carbone qui n'a pas été analysé ici. Cette quantité correspond, selon la fiche de sécurité, à 2.0 – 3.0 %.

Dans la littérature, il est régulièrement écrit que les catalyseurs destinés au steam reforming ou à la synthèse du méthanol sont souvent dopés avec un autre métal tel que le zirconium. Cela pourrait être le cas ici, Süd-Chemie ne souhaitant pas le mentionner explicitement.

Les proportions des différents composants sont semblables pour les deux catalyseurs étudiés ici. Selon les informations reçues par Süd-Chemie, le catalyseur G-66 MR est un catalyseur multi-usage tandis que le C 18 HA a été optimisé pour la réaction de synthèse du méthanol. Rappelons ici le rôle des différents constituants de ces catalyseurs. Le cuivre est l'élément qui joue le rôle de site catalytique. L'oxyde de zinc stabilise les particules de cuivre et empêche un regroupement de ces dernières. L'oxyde d'aluminium sert de stabilisateur à l'oxyde zinc.

Agrell et al. [75] ont utilisé ce catalyseur G-66 MR dans leur étude et mentionnent la composition suivante (fournie par Süd-Chemie) : Oxyde d'aluminium : 11 %_{masse}, oxyde de cuivre : 66 %_{masse}, oxyde de zinc : 23 %_{masse}. Elle est passablement différente de celle que nous avons mesurée et de

celle qui nous a été fournie par Süd-Chemie (paragraphe 3.6). Néanmoins, nos mesures et les données de Agrell et al. concordent en ce qui concerne le pourcentage plus élevé d'oxyde de cuivre par rapport à l'oxyde de zinc.

La surface spécifique des deux catalyseurs reçus a été mesurée selon la méthode BET sur un appareil Sorptmatic 1990 (Carlo Erba, Rodano, Italie).

Tableau 4.2 : Surface spécifique des catalyseurs G-66 MR et C 18 HA mesurée par BET.

	<i>G-66 MR</i>	<i>C 18 HA</i>
Surface spécifique	$121 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \pm 12$	$104 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \pm 10$

La mesure de la surface spécifique est légèrement différente pour ces deux catalyseurs alors que leur composition est similaire. La marge d'erreur sur la mesure de la surface spécifique peut être estimée à 10 %. Ainsi, au vu de ces résultats, il est difficile de tirer une conclusion sur une éventuelle différence de surface spécifique. La mesure de l'activité catalytique devrait permettre de voir si ces deux catalyseurs sont identiques ou pas.

4.2 Adhésion de la couche catalytique

4.2.1 Introduction

La solidité du lien entre la couche catalytique et le support est un paramètre important pour assurer une utilisation à long terme du réacteur. De nombreux tests peuvent être faits pour caractériser cette stabilité mécanique, cependant beaucoup d'entre eux, bien qu'ils en mettent en évidence la qualité, ne sont pas représentatifs de ce que pourrait « vivre » le réacteur lors d'une utilisation normale.

Le test dit de la bande adhésive est un bon exemple. Ce test consiste à déposer un morceau de bande adhésive sur la couche catalytique, d'y appliquer une pression déterminée et de retirer la bande adhésive. Par pesée ou visuellement, il est possible de caractériser la solidité du lien catalyseur – support métallique. Dans le cas de catalyseur déposé dans des microcanaux, ce test est très difficile à mettre en œuvre car il n'est pas possible, à notre sens, de faire pénétrer la bande adhésive suffisamment profond dans les canaux pour être sûr qu'un contact avec le catalyseur ait lieu. De plus, comme dit plus haut, la pertinence de ce test n'est pas établie. En effet, comment le mettre en relation avec une utilisation normale du réacteur microstructuré ? Dès lors, il convient d'effectuer des tests qui ont une raison d'être dans le contexte d'utilisation de la couche catalytique.

D'après nos expériences, il est également important de tester l'adhésion du catalyseur déposé dans des microcanaux et non sur une surface plane. En effet, les parois jouent un rôle important sur la solidité du lien catalyseur/métal. Un test d'adhésion du catalyseur déposé sur une surface plane (sans microcanaux) peut ainsi être qualifié d'insuffisant alors qu'il peut être qualifié de bon pour le même catalyseur déposé dans des microcanaux. Il est possible que sur une surface plane, le moindre défaut dans la couche catalytique favorise le détachement de l'ensemble de la couche alors que dans des microcanaux, le cloisonnement dû à la présence des parois empêche ce phénomène.

Nous avons ainsi retenu deux tests simples. Ils ont le désavantage d'être, dans une certaine mesure, dépendants de la personne les réalisants, mais ils ont permis, dans un autre projet de recherche de notre laboratoire [25], de garantir la solidité d'une couche catalytique employée dans un réacteur microstructuré.

4.2.2 Tests d'adhésion

Le premier test simule les chocs que pourraient subir le réacteur une fois terminé lors de sa manipulation. Lorsque la couche catalytique est formée et calcinée, le support (la plaque microstructurée) est frappé violemment sur une surface plane à plusieurs reprises. Un premier contrôle visuel permet de voir immédiatement si l'adhésion de la couche est bonne. La masse de l'ensemble plaque + catalyseur est ensuite mesurée et si la perte est nulle, il est possible de passer au second test.

Le second test est conçu pour simuler le flux de réactif qui peut passer dans les canaux et spécialement les coups de bélier dus aux variations brusques d'alimentation. La procédure est la suivante (figure 4.1) : à température ambiante, de l'air comprimé (5 bar, 500 litres par minute, \varnothing tube de sortie : 4 mm) est dirigé sur les canaux avec un angle de 45° environ à une distance de 5 mm, toute la longueur des canaux étant balayée.

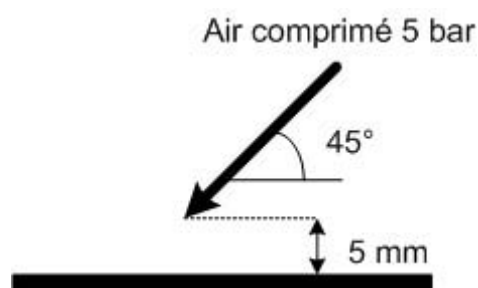


Figure 4.1 : Représentation schématique du test d'adhésion à l'air comprimé.

Comme pour le test précédent un premier contrôle visuel permet de voir s'il reste du catalyseur dans les canaux. La masse de catalyseur restante est ensuite déterminée par pesée. Si cette masse est invariante, alors le test est un succès et l'adhésion est qualifiée de bonne.

4.3 Formation de la couche catalytique

Afin de former une couche de catalyseur dans des canaux microstructurés ayant une bonne adhésion, de nombreuses méthodes ont été essayées. Celles présentées dans le paragraphe suivant ont été infructueuses alors que le paragraphe 4.3.2 explicite la méthode qui a permis de réaliser une couche catalytique ayant une bonne adhésion. Cette méthode a été par la suite utilisée pour la formation de toutes les couches de catalyseur à base de cuivre.

4.3.1 Méthodes développées

Le tableau 4.3 regroupe les différentes méthodes de formation de couches catalytiques essayées qui ont été qualifiées d'insuffisantes. Au préalable, le catalyseur a été moulu dans un moulin à boules afin de réduire et d'homogénéiser la taille des particules de catalyseur.

Tableau 4.3 : Méthodes développées pour la formation de couches catalytiques dont l'adhésion est insuffisante.

<i>Num.</i>	<i>Description</i>	<i>Référence</i>
1	Catalyseur + solution de polyvinylalcool (PVA) + bohémite (précurseur de l'oxyde d'aluminium) en milieu acide. Calcination à 500 °C. Variation des différentes variables de préparation.	[25]
2	Catalyseur + solution de polyvinylalcool (PVA) + bohémite (précurseur de l'oxyde d'aluminium) en milieu basique. Calcination à 500 °C. Variation des différentes variables de préparation.	
3	Idem 2 sur une plaque à chaud (500 °C).	
4	Idem 2 sans bohémite.	
5	Gel de silicium à partir de tétraéthylorthosilicate selon Brinker et al. incorporant le catalyseur G-66 MR.	[37]
6	Gel d'aluminium selon Yoldas incorporant le catalyseur G-66 MR.	[76]
7	Co-précipitation de nitrates de cuivre, zinc, aluminium sous forme de particules colloïdales, calcination à 600 °C.	[77-80]

Les méthodes 1 à 4 ont été développées à partir de la méthode mise au point par Rouge [25] pour la formation de couches de γ -alumine. Ces quatre méthodes introduisent de l'oxyde d'aluminium supplémentaire mais comme ce dernier est un des composants du catalyseur, il n'y a pas introduction d'un composé additionnel ayant une activité propre.

Les méthodes 5 et 6 sont des méthodes classiques de formation de couches par procédé sol-gel. La première introduit de l'oxyde de silicium, tandis que la deuxième de l'oxyde d'aluminium. La méthode 7 consiste à synthétiser un catalyseur Cu/Zn/Al par co-précipitation. Avant calcination, le mélange de particules colloïdales des carbonates de Cu/Zn/Al ressemble à un gel. Une fois les canaux remplis de ce gel, il est possible de calciner ce catalyseur pour obtenir les oxydes métalliques. Le catalyseur obtenu ne serait donc pas optimisé et une importante étape supplémentaire de screening des variables de préparation serait indispensable afin d'obtenir un catalyseur avec une activité comparable à celle de catalyseurs industriels optimisés.

Après discussion avec le personnel scientifique du Laboratoire de technologies des poudres de l'EPFL, la méthode suivante a pu être mise au point. Elle combine tous les avantages mentionnées dans les différentes méthodes décrites ci-dessus : aucune introduction de composés supplémentaires et utilisation d'un catalyseur optimisé.

4.3.2 Attrition du catalyseur G-66 MR

Comme décrit au paragraphe 3.1.1, la taille des particules de catalyseur a été réduite à l'aide d'un moulin à attrition. Le diamètre équivalent des particules a été mesuré par diffraction laser (Malvern Masterseizer S) puis, à la fin de l'opération, par X-ray Disc Centrifuge (XDC, Brookhaven). Ce dernier appareil est plus précis lorsque des tailles inférieures 100 nm sont atteintes. Les figures suivantes (figures 4.2 à 4.5) montrent les différentes distributions de taille

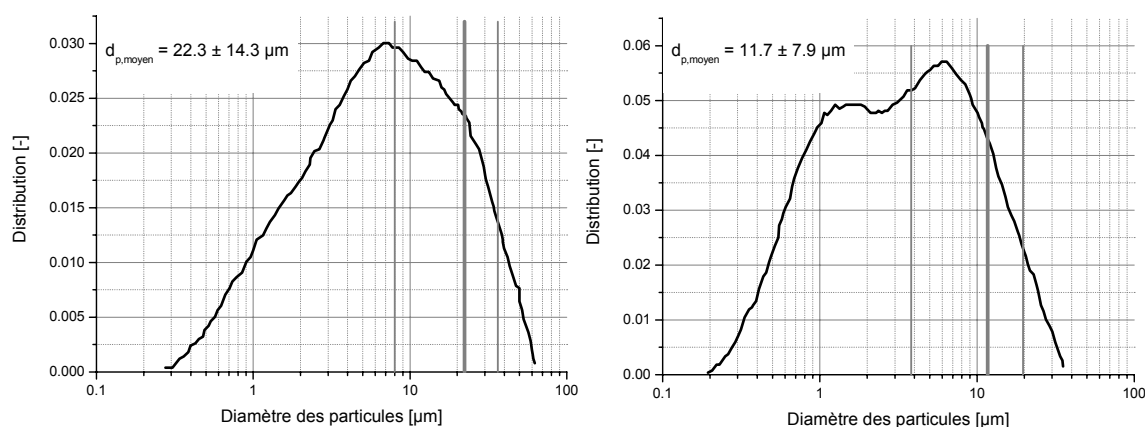


Figure 4.2 et 4.3 : Distribution de taille des particules de catalyseur mesurées par diffraction laser. A gauche, catalyseur comme reçu par Süd-Chemie. A droite, catalyseur après un premier broyage pour diminuer la taille des particules ayant un diamètre supérieur à 20 µm.

des particules. Le diamètre moyen calculé est indiqué par le trait gris épais tandis que la déviation standard est indiquée à l'aide par les deux autres verticales grises.

Le pré-broyage effectué avant de commencer l'opération d'attrition est très important car il sert à diminuer la taille des plus grosses particules avant l'étape de mouture afin de rendre celle-ci plus efficace, il est effectué dans un moulin à boules pour une heure.

Les figures suivantes montrent la distribution de taille lors de l'attrition elle-même, après deux et trois heures d'opération.

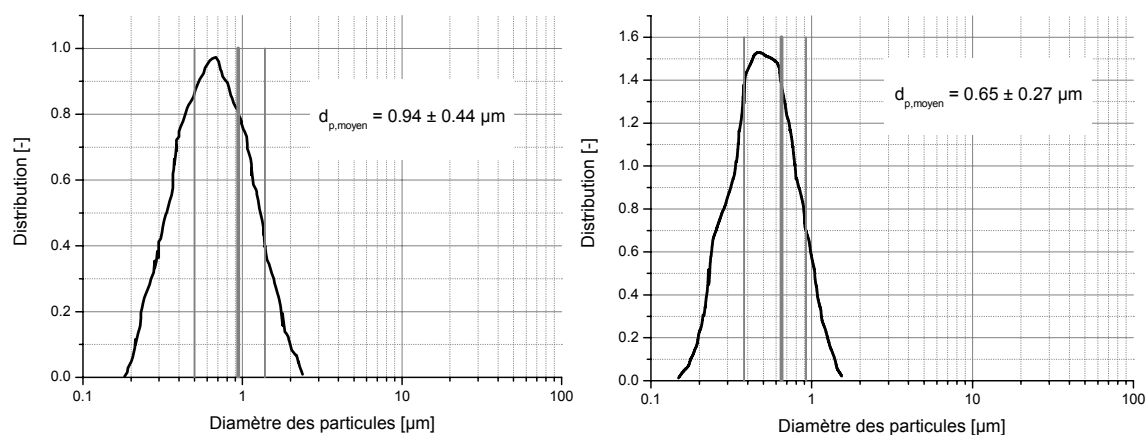


Figure 4.4 et 4.5 : Distribution de taille des particules de catalyseur mesurée par diffraction laser.
A gauche, après deux heures d'attrition. A droite, après trois heures d'attrition.

Les différentes figures 4.2 à 4.5 montrent bien la réduction de la taille moyenne des particules. Il est également possible de voir que la distribution de taille rétrécit plus l'opération est menée longtemps. Le tableau suivant montre les résultats obtenus par ces mesures de diffraction.

Tableau 4.4 : Diamètre des particules de catalyseur mesuré par diffraction laser.

	<i>10% des particules ont un diamètre inférieur à [µm]</i>	<i>50% des particules ont un diamètre inférieur à [µm]</i>	<i>90% des particules ont un diamètre inférieur à [µm]</i>
Catalyseur « brut »	1.05	5.35	19.93
Pré-broyage	0.67	3.22	13.60
1 heure d'attrition	0.37	0.85	2.06
2 heures d'attrition	0.33	0.70	2.05
3 heures d'attrition	0.27	0.53	1.20

Comme mentionné plus haut, la mesure par XDC est plus précise lorsque des diamètres autour de la centaine de nanomètres sont atteints. Ces mesures de diffraction ont été effectuées par le laboratoire de technologie des poudres de l'EPFL.

Tableau 4.5 : Distribution de taille par diffraction aux rayons X.

	<i>10% des particules ont un diamètre inférieur à [μm]</i>	<i>50% des particules ont un diamètre inférieur à [μm]</i>	<i>90% des particules ont un diamètre inférieur à [μm]</i>
3 heures d'attrition	0.065	0.140	0.915

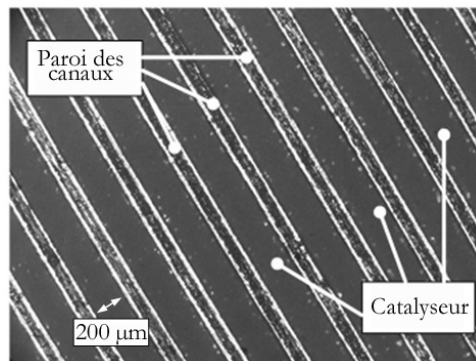
Ainsi 50 % des particules ont un diamètre inférieur à 140 nm, il est donc raisonnable de parler de suspension de nanoparticules de catalyseur dans de l'isopropanol pour décrire notre préparation catalytique (tableau 4.5). Il est possible que pendant l'opération d'attrition certaines billes d'oxyde de zirconium se brisent. Un tamisage assez fin permet d'enlever tous les débris.

Cette suspension de catalyseur a été ensuite déposée dans des plaques microstructurées de type 3 (paragraphe 3.2.1).

Sur chaque plaque il est possible de déposer en trois étapes environ 19 mg de catalyseur (masse après calcination). La perte de masse après calcination est de l'ordre de 18 % et correspond à la disparition du dispersant (PVP) ainsi que de l'isopropanol encore présent.

En considérant que le catalyseur se dépose de manière homogène sur le fond du canal uniquement, il est possible de déterminer une épaisseur théorique de la couche catalytique. Une valeur de 5 μm peut être estimée pour une masse volumique de catalyseur égale à $4.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Cette masse volumique a été déterminée par un pycnomètre à hélium (AccuPic 1330, Micromeritics) par le laboratoire de technologie des poudres.

La figure 4.6 montre une plaque et le catalyseur déposé, vue par le dessus.

**Figure 4.6** : Plaque de type 3 avec le catalyseur déposé dans les canaux.

En faisant l'hypothèse que cette couche couvre trois parois (les deux côtés et le fond) des canaux, une surface double est à envisager. C'est ainsi une épaisseur de catalyseur estimée à 2.5 μm qu'il faut prendre en compte. Le rayon hydraulique, calculé en divisant deux fois la section d'écoulement par le périmètre, vaut dans le cas des plaques de type 3, $r_h = 66 \mu\text{m}$. Dès lors le terme de fine couche catalytique n'est pas exagéré si ces deux valeurs sont mises en parallèle.

La figure 4.7 montre une vue en coupe (à 5 mm du début de la plaque) d'un canal. Il est possible de distinguer la couche catalytique sur le fond ainsi que sur les parois. Sur la figure de droite nous avons indiqué par un trait blanc la limite de la couche catalytique. Le peu de différence entre le catalyseur et la résine est dû à l'opacité de cette dernière (Demotec 35, WELL-Walter Ebner, Le Locle, Suisse). Afin de bien mettre en évidence la couche, la charge catalytique est ici supérieure à celle utilisée lors des expériences de reforming. Comme le montre cette image, l'épaisseur de la couche n'est pas homogène sur la section, le catalyseur ayant tendance à s'accumuler dans les coins du canal. Il faut également noter que du catalyseur se trouve sur les parois latérales du canal. Ceci est dû à la viscosité de la suspension de nanoparticules. Cette viscosité va en augmentant lorsque l'isopropanol s'évapore et explique cette épaisseur de catalyseur qui va croissante en descendant dans le canal.

L'homogénéité sur la section est également importante afin d'avoir un temps de diffusion à l'intérieur de la couche catalytique qui soit égal.

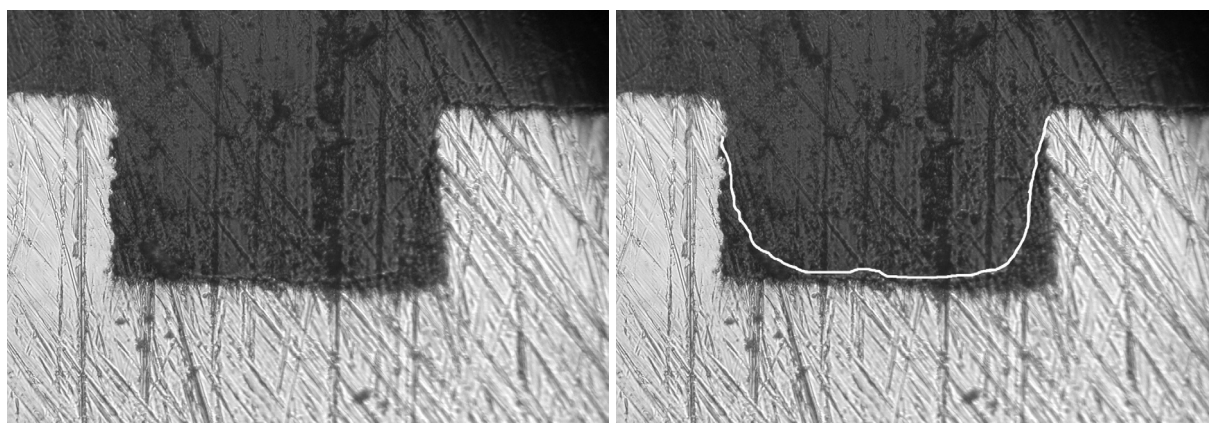


Figure 4.7 : Photo au microscope optique. Coupe de la plaque avec le catalyseur déposé dans les canaux (largeur 200 μm). Plaque prise dans de la résine, coupe à 5 mm de profondeur, polissage. A gauche, photo brute. A droite, indication par un trait blanc de la limite de la couche catalytique.

Avoir une couche homogène sur la longueur du canal est particulièrement important pour garder une distribution de temps de séjour aussi étroite que possible. La technique de préparation peut jouer un grand rôle. Dans notre cas (remplissage des canaux puis séchage) cela ne pose pas de problèmes majeurs (figure 4.6). En effet, les canaux étant ouverts sur le dessus, l'évaporation est isotrope le long du canal. Il serait beaucoup plus problématique de déposer le catalyseur dans une structure fermée car l'évaporation se ferait alors uniquement par les entrées et sorties des canaux. Le catalyseur aurait alors tendance à se rétracter au centre du canal sous l'effet des forces capillaires. Ce problème pourrait être résolu en augmentant la viscosité de la suspension pour se retrouver dans une situation proche de celle décrite par Haas-Santo et al. [40] citée au paragraphe 2.1.4.2 sur la préparation de couches supports par procédé sol-gel.

4.4 Distribution de temps de séjour

4.4.1 Introduction

Afin de caractériser l'homogénéité de la couche catalytique, des mesures de distribution de temps de séjour ont été effectuées. L'importance de l'homogénéité de la couche a été discutée au paragraphe 2.1.3.2.

4.4.2 Hydrodynamique dans les microcanaux

L'hydrodynamique particulière des systèmes microstructurés permet d'utiliser ces derniers en régime laminaire tout en obtenant, grâce à la diffusion radiale, un profil typique d'un réacteur piston en gardant les avantages du régime laminaire, tel qu'un facteur de frottement selon Fanning inversement proportionnel au nombre de Reynolds (Re^{-1}).

Ceci permet de limiter fortement la perte de charge car en régime turbulent, et selon Blasius, le facteur de frottement dépend de $Re^{-0.25}$.

Le nombre de Reynolds a été calculé pour des flux typiques ($200 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$) dans le réacteur K1 à un passage comprenant 25 plaques de type 3 (2'500 canaux).

$$Re = \frac{\rho_{Ar} \cdot u_{\infty} \cdot d_t}{\mu_{Ar}} \quad (4.1)$$

Avec $\rho_{Ar} = 1.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $u_{\infty} = 67 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $d_t = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ et $\mu_{Ar} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ [81].

Ce nombre de Reynolds vaut 0.7. Comme il est bien inférieur à 2100, le régime hydrodynamique dans les canaux est clairement laminaire.

La possibilité d'obtenir un profil de vitesse correspondant à celui d'un réacteur piston provient de la diffusion radiale. Ce phénomène existe bien entendu dans les autres systèmes, mais ici c'est la dimension micrométrique des canaux qui permet à ce profil radial de diffusion de se développer complètement. Le tableau 4.6 compare, pour quelques diamètres différents, le temps caractéristique de diffusion – défini comme le rapport entre le carré du rayon du tube et le coefficient de diffusion (équation 4.2) – avec le temps de séjour.

$$t_D = \frac{r_t^2}{D_m} \quad (4.2)$$

Comparons le temps caractéristique de diffusion dans un réacteur microstructuré (K1) et dans un réacteur tubulaire de 1 cm de diamètre.

Tableau 4.6: Comparaison du rapport temps de passage – temps caractéristique de diffusion pour un système microstructuré et un système macroscopique.
Volume vide : 2 ml, Débit typique $200 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$, $D_m : 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

	<i>Microstructure</i>	<i>Macrostructure</i>
Rayon caractéristique [m]	$67 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Temps de séjour τ [s]	0.6	0.6
Temps caractéristique de diffusion t_D [s]	$2.2 \cdot 10^{-4}$	1.25
Rapport τ/t_D	2705	0.48

Le temps de séjour d'une molécule dans un système microstructuré est de 2700 fois le temps caractéristique de diffusion, ce qui laisse le temps au profil de diffusion radial de se développer complètement. Alors que dans un système macroscopique, le temps de séjour vaut la moitié du temps de diffusion, cela explique la courbe caractéristique due à l'écoulement laminaire dans un réacteur tubulaire. Si cette comparaison est faite à nombre de Reynolds constant ($Re = 0.7$) alors le rapport τ/t_D est de 23.3 pour le système macroscopique. Ce facteur 100 entre les deux systèmes est toujours suffisamment grand pour expliquer ce comportement totalement différent entre un système microstructuré et un système macrostructuré.

Il est possible de caractériser de la distribution de temps de séjour à l'aide d'un nombre adimensionnel, le nombre de Bodenstein exprimant le rapport entre la vitesse et le coefficient de dispersion axial.

$$Bo = \frac{u_{\infty} \cdot L}{D_{ax}} \quad (4.3)$$

Le coefficient de dispersion axial D_{ax} peut être relié au coefficient de diffusion moléculaire comme proposé par Aris [82] :

$$D_{ax} = D_m + \chi \frac{u_{\infty}^2 \cdot d_t^2}{D_m} \quad (4.4)$$

Avec $\chi = 1/196$ pour un canal circulaire, $d_t = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, $D_m = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $u_{\infty} = 6.7 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, le coefficient de diffusion axiale vaut $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En raison du diamètre très faible, ce coefficient de dispersion axiale vaut ainsi quasiment le coefficient de diffusion moléculaire D_m .

Ainsi pour un système microstructuré comme le nôtre, un nombre de Bodenstein de 133 peut être calculé. Il est intéressant de calculer le nombre de Bodenstein théorique d'un canal recouvert de manière homogène d'une couche catalytique de $2.5 \mu\text{m}$ pour les mêmes conditions décrites ci-

dessus. Le diamètre hydraulique vaut dans ce cas $127.7 \mu\text{m}$ et la vitesse débitante $0.072 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Le coefficient de dispersion axial restant constant, le nombre de Bodenstein vaut 144 à présent.

Ainsi une couche catalytique homogène permet d'améliorer le comportement piston d'un canal dans la mesure où le flux n'a aucune interaction avec le catalyseur. Il faut cependant signaler que pour des nombres de Bodenstein supérieurs à 60, les comparaisons entre réacteurs deviennent théoriques car ce nombre peut beaucoup varier pour une faible différence dans le comportement hydrodynamique d'un réacteur.

4.4.3 Détermination expérimentale

Afin de mettre en évidence expérimentalement l'influence de cette couche de catalyseur, la distribution de temps de séjour a été mesurée. Une installation très simple a été utilisée pour ce faire (figure 4.8).

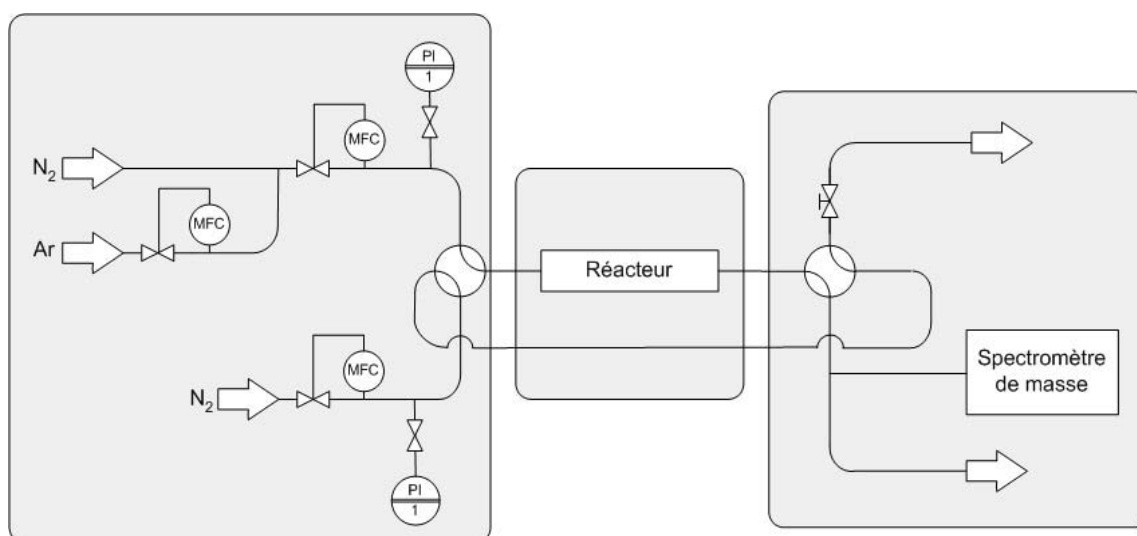


Figure 4.8 : Plan de l'installation pour la mesure de la distribution de temps de séjour.

Afin d'éviter toute oscillation du flux de traceur (argon), ce dernier est introduit en amont du contrôleur massique du flux porteur (azote). Les pertes de charges entre les deux circuits sont rendues équivalentes grâce à une vanne à aiguille située en aval, cette perte de charge est contrôlée par deux manomètres qui peuvent être déconnectés afin de limiter le volume mort de l'installation. Enfin, l'évolution du traceur avec le temps est mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse.

Les expériences se sont faites sous la forme d'un saut de concentration (azote \rightarrow azote + argon) et la réponse est enregistrée par le spectromètre de masse avec une vitesse d'échantillonnage qui atteint les 1000 points en 30 secondes.

L'hydrodynamique du réacteur à un passage (réacteur K1) a été étudiée. En premier lieu, voyons comment peut se décomposer le volume interne de ce réacteur.

Tableau 4.7 : Volume des différentes parties du réacteur K1, mesuré en remplissant le réacteur avec de l'isopropanol.

	<i>Connexions</i>	<i>Corps</i>	<i>Microcanaux</i>	<i>Total</i>
Volume [ml]	1.7	13.6	2.0	17.3

Le tableau 4.7 montre bien que le volume du corps (entrée et sortie des canaux) est particulièrement grand par rapport au volume des microcanaux, ces derniers représentent d'ailleurs que 11.6 % du volume total. Afin de limiter le volume vide de ce réacteur, le corps a été rempli de billes de verre. Ceci est nécessaire afin d'éliminer le plus possible son influence sur la distribution des temps de séjour due aux microcanaux. La figure 4.9 montre les endroits remplis. A noter que les connexions sont exemptes de billes.

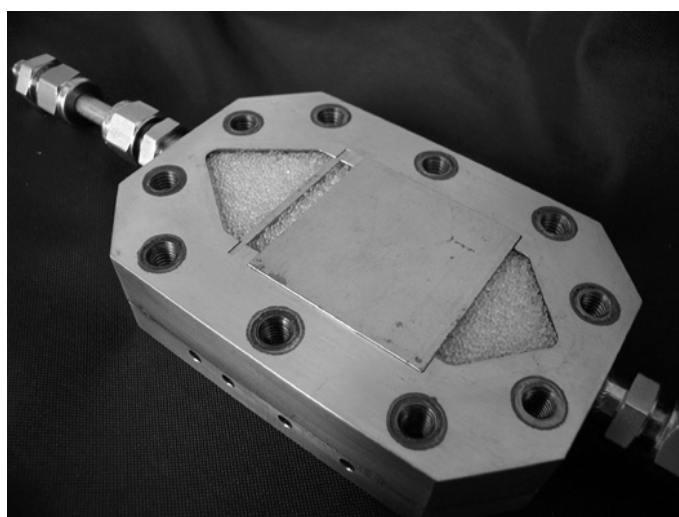


Figure 4.9 : Réacteur K1 avec entrée et sortie remplies de billes de verre d'un diamètre de 1 mm afin de diminuer le volume mort.

Ce remplissage doit être fait soigneusement afin d'assurer la reproductibilité. Le joint d'étanchéité en graphite entre le couvercle et le corps du réacteur aide beaucoup car il se déforme. Cela permet de mettre un peu plus de billes que le volume nominal, le surplus s'incrystant dans le joint. De cette manière il devrait être possible de distinguer un effet de la couche catalytique sur la distribution de temps de séjour.

Afin de mettre en évidence l'effet du débit volumique ainsi que celui des billes sur la distribution de temps de séjour, la réponse à un saut de concentration a été mesurée (figure 4.10). La réponse du système est mesurée à la sortie du réacteur. La concentration du traceur en fonction du temps

peut être divisée par la concentration d'entrée, C_0 , ce qui donne la courbe adimensionnelle F qui peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1 (équations 4.5 et 4.6).

$$F(t) = C(t)/C_0 \quad (4.5)$$

$$F(t/\tau) = C(t/\tau)/C_0 \quad (4.6)$$

τ représente le temps de passage dans le réacteur.

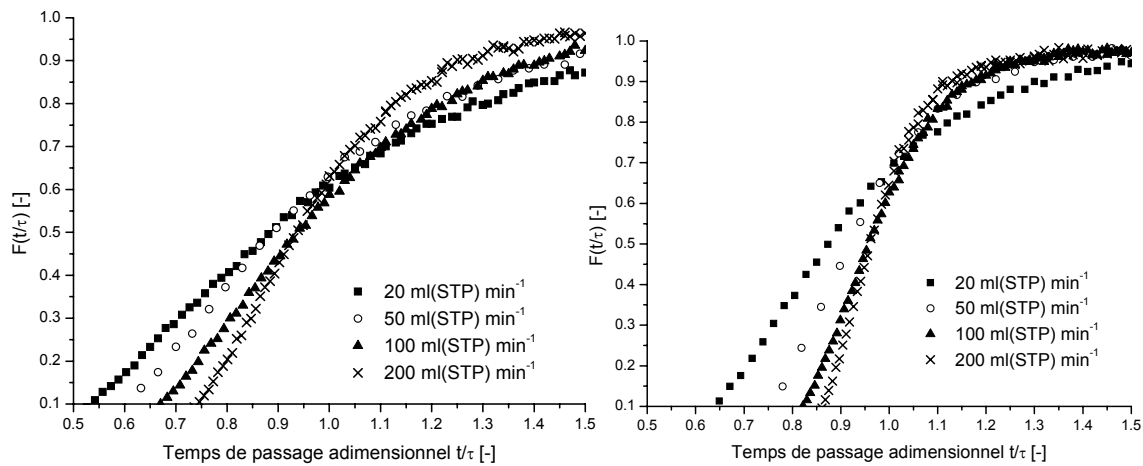


Figure 4.10 : Evolution de la courbe F pour le réacteur K1 en fonction du débit volumique. A gauche, réacteur K1. A droite, réacteur K1 avec billes en verre afin de minimiser les effets des volumes vides présents avant et après les canaux microstructurés.

Les deux réacteurs (avec et sans billes) ont un comportement hydrodynamique identique. Lorsque le débit volumique de gaz est augmenté, la distribution de temps de séjour devient plus étroite. Ceci est visible sur la figure 4.10 car la pente de la courbe devient plus forte lorsque le temps de passage diminue. Cela est consistant avec la définition du nombre de Bodenstein car ce dernier est fonction de la vitesse, elle-même proportionnelle au débit. Ainsi une augmentation de la vitesse dans les canaux conduit à une augmentation du nombre de Bodenstein. Comme déjà mentionné, ce nombre caractérise le comportement écoulement piston d'un réacteur. Plus ce nombre est élevé, moins la dispersion du temps de séjour est grande.

Il est également possible de voir la grande différence entre le réacteur vide et celui avec les billes. Cela se voit mieux sur la figure suivante qui regroupe les mesures faites pour les deux débits volumiques extrêmes.

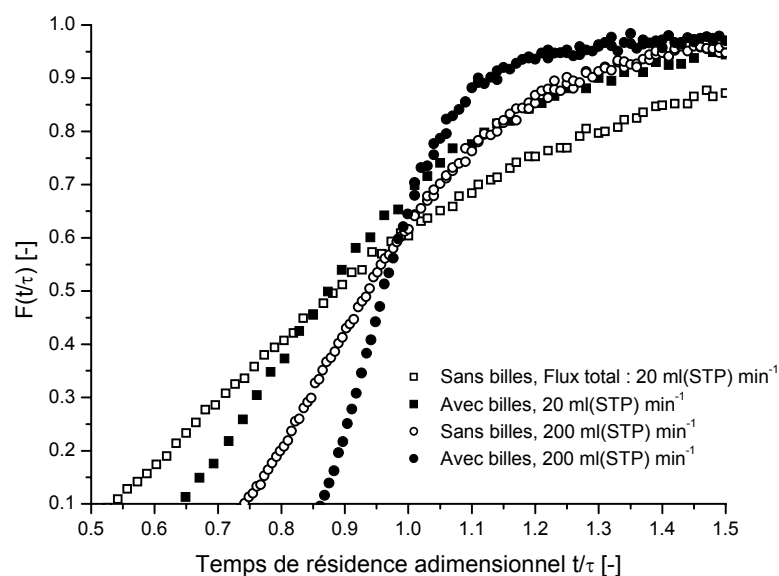


Figure 4.11 : Réponse à un changement de concentration échelon en fonction du temps pour le réacteur sans et avec des billes dans les chambres d'entrée et de sortie.

L'ajout de billes permet d'obtenir une distribution de temps de séjour beaucoup plus étroite. C'est particulièrement important pour obtenir des sauts de concentration nets. Pour le débit volumique de $200 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$, le signal passe de 10 % à 90 % en 0.25 fois le temps de passage adimensionnel pour le réacteur avec les billes alors que le même changement de concentration prend 0.53 fois le temps de passage adimensionnel pour le réacteur vide.

En terme absolu, c'est pire encore car le temps de passage du réacteur avec les billes est plus petit que celui dans le réacteur vide, rendant le laps de temps nécessaire au changement de la concentration de 10 % à 90 % beaucoup plus faible que pour le réacteur sans billes.

4.4.4 Influence de la couche catalytique

Le signal enregistré selon la méthode décrite ci-dessus est la somme de plusieurs signaux individuels. Trois contributions peuvent être distinguées : l'installation, le spectromètre de masse et le réacteur. Afin d'isoler la contribution du réacteur, il est nécessaire de mesurer la réponse, au même saut de concentration, de l'installation et du spectromètre de masse ensemble, uniquement.

Afin d'isoler la réponse due au réacteur seul de la réponse totale, il est possible de déconvoluer la courbe expérimentale. Cependant ce n'est pas chose facile à cause du bruit de mesure engendré par le spectromètre de masse. Nous avons ainsi choisi de corréliser la réponse installation + spectromètre de masse avec un modèle théorique pour le réacteur et d'ajuster ce dernier sur les mesures expérimentales afin d'obtenir le meilleur résultat statistique possible.

Le modèle choisi est celui de la dispersion qui ajoute au modèle du réacteur piston, un terme de diffusion dans la direction axiale. En confondant tous les processus de diffusion qui ont lieu, il est possible de décrire cette dispersion par une loi identique à celle de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u_{\infty} \frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{D_{ax}}{u_{\infty} \cdot L} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (4.8)$$

Cette dernière équation est adimensionnelle, avec $\theta = t / \tau = t \cdot u_{\infty} \cdot L^{-1}$ et $Z = z \cdot L^{-1}$, et dépend maintenant du nombre de Bodenstein et du temps de passage qui sont les paramètres à ajuster. Afin de réaliser l'intégration de cette équation, il faut encore décider des conditions aux limites. A l'entrée et la sortie, le réacteur est dit fermé à la dispersion ce qui veut dire que la valeur de D_{ax} passe de zéro à l'extérieur du réacteur à une valeur finie à l'intérieur de celui-ci.

Les résultats obtenus après intégration et adaptation aux résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau 4.8

Tableau 4.8 : Nombre de Bodenstein et temps de séjours obtenus par intégration de l'équation 4.8.

	<i>Sans catalyseur</i>
Nombre de Bodenstein [-]	58
Temps de passage dans le réacteur [s]	5.75

Pour les réacteurs avec les plaques portant du catalyseur, le temps de passage a été posé comme étant égal à celui du réacteur avec les plaques sans catalyseur. La différence de volume due au catalyseur étant négligeable. Cela suppose que le remplissage du corps du réacteur par les billes est homogène d'une fois à l'autre. C'est raisonnable car la technique de remplissage mentionnée au paragraphe 4.4.3 permet de remplir le corps d'un volume de bille un peu supérieur au volume nominal, le surplus s'incrétant dans le joint en graphite.

L'optimisation du modèle, décrit par l'équation 4.8, se fait maintenant en variant uniquement le nombre de Bodenstein. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9 : Nombre de Bodenstein pour des plaques sans catalyseur et avec catalyseur.

	<i>Nombre de Bodenstein</i>
Plaques sans catalyseur	58
Plaques avec catalyseur	51

Une fois le nombre de Bodenstein évalué, nous obtenons une courbe F qui est le meilleur modèle (au sens de l'équation 4.8) permettant de décrire les données expérimentales. Cette courbe est dérivée par rapport au temps pour donner la courbe E(t) (équation 4.9) qui correspond à la réponse du réacteur à une injection du traceur de type Dirac. Cette représentation permet de comparer visuellement plus aisément les deux courbes obtenues, c'est-à-dire pour les plaques sans catalyseur et pour les plaques avec catalyseur (figure 4.12).

$$E(t) = \frac{dF}{dt} \quad (4.9)$$

Le nombre de Bodenstein passe de 58 à 51 en présence de catalyseur. Il est possible de distinguer sur la figure 4.12, le manque de symétrie pour la courbe concernant les canaux avec catalyseur. Ceci semble indiquer que cette couche catalytique n'est pas tout à fait homogène et provoque une distribution de vitesse plus grande dans les canaux. Les nombres de Bodenstein obtenus sont suffisamment grands pour qualifier le comportement du réacteur avec et sans catalyseur comme identique.

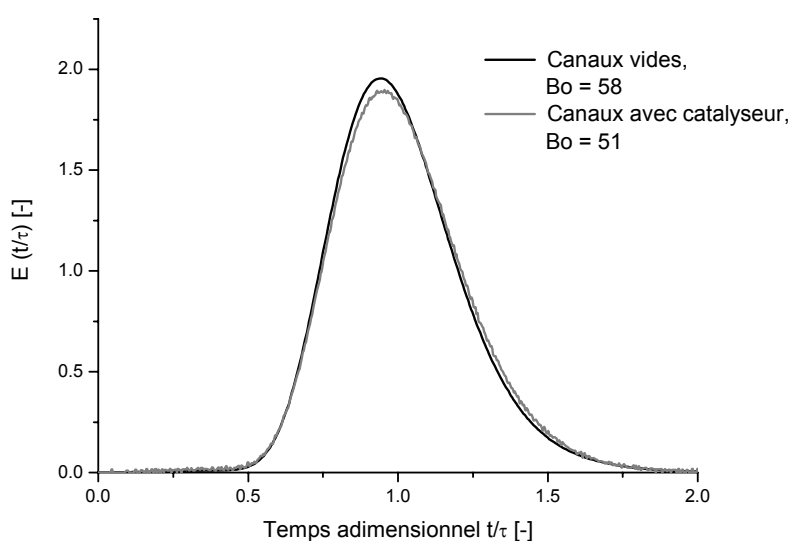


Figure 4.12 : Distribution de temps de séjour pour le réacteur K1 sans catalyseur et pour le réacteur K1 avec du catalyseur déposé sur les plaques.

En conclusion, ce réacteur ne se prête pas aisément à la mesure de la distribution de temps de séjour à cause de son volume mort (hors zone réactionnelle) qui représente 88.4 % du volume total. Néanmoins, le nombre de Bodenstein déterminé en présence d'une couche catalytique est suffisamment haut pour que, en connaissance des limitations mentionnées ici, il soit possible de conclure que ce réacteur se comporte toujours comme un réacteur piston malgré la couche catalytique.

5 Steam reforming du méthanol – Résultats & discussion

5.1 *Analyse cinétique du steam reforming du méthanol*

5.1.1 Analyse cinétique selon la méthode différentielle

Une analyse cinétique différentielle a été réalisée sur un lit catalytique composé de 30 mg de catalyseur G-66 MR (diamètre des particules compris entre 100 et 250 μm). La hauteur du lit catalytique est de 3 mm pour un diamètre du réacteur de 5 mm. Une température de 200 °C à l'intérieur du réacteur a été maintenue constante à l'aide d'un régulateur.

5.1.1.1 *Limitation par le transfert externe*

Lors de la détermination d'une cinétique de réaction intrinsèque il faut s'assurer que c'est bien la vitesse de la réaction chimique qui est mesurée et non les vitesses de transfert de masse interne ou externe. Afin d'estimer si ce dernier transfert est limitatif dans la vitesse globale de réaction, Mears [83] propose le critère suivant :

$$\frac{\Re \cdot r_p}{(1 - \varepsilon) \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot k_m} < \frac{0.15}{|n|} \quad (5.1)$$

n représente l'ordre apparent de la réaction chimique étudiée. Si le critère est vérifié alors la vitesse mesurée n'est pas limitée par le transfert de masse externe.

Le coefficient de transfert de masse k_m est calculé comme suit :

$$k_m = \frac{\text{Sh} \cdot D_{\text{CH}_3\text{OH}}}{d_p} \quad (5.2)$$

Baerns et al. [84] ont regroupé les différentes corrélations qui permettent de calculer les paramètres des phénomènes de transfert de masse. Le nombre de Sherwood peut se calculer selon la corrélation empirique suivante (équation 5.3).

$$\text{Sh} = \text{Re} \cdot \text{Sc}^{1/3} \cdot j_m \quad (5.3)$$

Le facteur de transfert de masse j_m tient compte de la déviation de la corrélation générale ($\text{Sh} = \text{Re} \cdot \text{Sc}^{1/3}$) pour des applications particulières. Dans le cas d'un lit fixe et pour un nombre de Reynolds inférieur à 190, le facteur de transfert de masse j_m se calcule, selon Hongen ainsi que Yoshida et al. cités dans [84], comme suit :

$$j_m = \frac{5}{3} \cdot \text{Re}^{-0.51} \quad (5.4)$$

Avec les définitions suivantes et les valeurs numériques du tableau 5.1, nous calculons un nombre de Reynolds de 6.86 et un nombre de Schmidt de 0.119.

$$\text{Re} = \frac{\rho_{\text{Ar}} \cdot u_{\infty} \cdot d_p}{\mu_{\text{Ar}}}, \text{Sc} = \frac{\mu_{\text{Ar}}}{\rho_{\text{Ar}} \cdot D_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (5.5)$$

Selon l'équation 5.3, le facteur de transfert de masse j_m vaut: 0.624

Ainsi, nous obtenons un nombre de Sherwood de 2.11 et un coefficient de transfert de masse k_m de $1.26 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Lors de cette étude cinétique selon la méthode différentielle, la vitesse mesurée la plus élevée est de $72.5 \text{ mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Ceci constitue le cas le plus défavorable pour déterminer s'il y a limitation par le transfert de masse externe.

Le critère de Mears calculé selon l'équation 5.1, vaut $1.3 \cdot 10^{-2}$. Il est donc inférieur à $0.15/n$ quelque soit n . Ainsi, la vitesse de la réaction déterminée expérimentalement lors de cette étude n'est pas limitée par le transfert de masse externe.

Tableau 5.1 : Données pour le calcul du critère de Mears.

<i>Quantité</i>	<i>Valeur</i>
$\mathfrak{R} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}]$	72.5
$r_p [\text{m}]$	$8.75 \cdot 10^{-5}$
$C_{\text{CH}_3\text{OH}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$	5.45
$D_{\text{CH}_3\text{OH}} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$1.046 \cdot 10^{-4}$ [54]
$d_p [\text{m}]$	$1.75 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon [-]$	0.3
$\rho_{\text{Ar}} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	1.6 [54]
$u_{\infty} [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$	0.49
$\mu_{\text{Ar}} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$	$2.0 \cdot 10^{-5}$ [81]

5.1.1.2 Limitation par le transfert interne

De manière similaire, il est possible de calculer le module de Weisz [84]. Ce nombre permet de distinguer entre une limitation due à la diffusion dans les pores du catalyseur et la réaction chimique intrinsèque. Toujours selon Mears [83], un module de Weisz inférieur à $1/n$, où n est l'ordre de la réaction, indique que la vitesse mesurée n'est pas limitée par le transfert de masse interne.

$$\Theta = \frac{\mathfrak{R} \cdot r_p^2}{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^s \cdot D_{\text{CH}_3\text{OH}}^e} \quad (5.6)$$

La concentration de surface $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^s$ est estimée égale à la concentration en phase gazeuse vu qu'il n'y a pas de limitation par le transfert de masse externe. Le coefficient de diffusion effectif étant défini comme :

$$D_{\text{CH}_3\text{OH}}^e = D_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (5.7)$$

La valeur numérique de la tortuosité (τ_p) est typiquement comprise entre 3 et 4 [84], alors que la porosité interne vaut entre 0.2 et 0.7 toujours selon [84], la valeur moyenne de 0.5 a été prise en considération.

Selon l'équation 5.6 ainsi que les données du tableau 5.1, le module de Weisz vaut $6.8 \cdot 10^{-3}$. Il se situe donc en dessous de $1/n$, où n est l'ordre de réaction effectif (et vaut 0.8, déterminé à posteriori). Ainsi les transferts externe et interne ne sont pas limitants pour la détermination de la cinétique de la réaction chimique sous les conditions énoncées plus haut. La vitesse déterminée lors de cette étude cinétique est ainsi la vitesse intrinsèque de la réaction de steam reforming.

5.1.1.3 Conditions différentielles

En partant de l'équation 5.8 du bilan de masse sur un réacteur tubulaire idéal :

$$\frac{W}{F_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{W \cdot \tau}{V_R \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0} = \int_0^X \frac{dX}{-R_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (5.8)$$

l'hypothèse des conditions différentielles suppose que le gradient de concentration des différents composés est faible le long du réacteur, ceci signifie que la vitesse de réaction n'est pas fonction du taux de conversion, il devient :

$$d\left(\frac{W \cdot \tau}{V_R \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0}\right) = \frac{W}{V_R \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0} d\tau = \frac{dX}{-R_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (5.9)$$

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{W \cdot (-R_{\text{CH}_3\text{OH}})}{V_R \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0} \quad (5.10)$$

Afin de s'assurer des conditions différentielles, l'influence du temps de passage sur le taux de conversion a été étudiée. Cette vérification est nécessaire afin d'être sûr de pouvoir utiliser la méthode différentielle pour déterminer les ordres partiels de réaction.

Bien souvent il est mentionné que le taux de conversion doit être inférieur à 10 % pour être dans des conditions différentielles. Nous avons voulu vérifier ici, qualitativement, qu'il était possible d'être dans ce domaine différentiel en obtenant une relation linéaire entre le taux de conversion et le temps de passage. Comme il est possible de le voir sur la figure 5.1, le taux de conversion se trouve en dessous de 10 % ainsi, dans notre cas, l'hypothèse des 10 % est vérifiée.

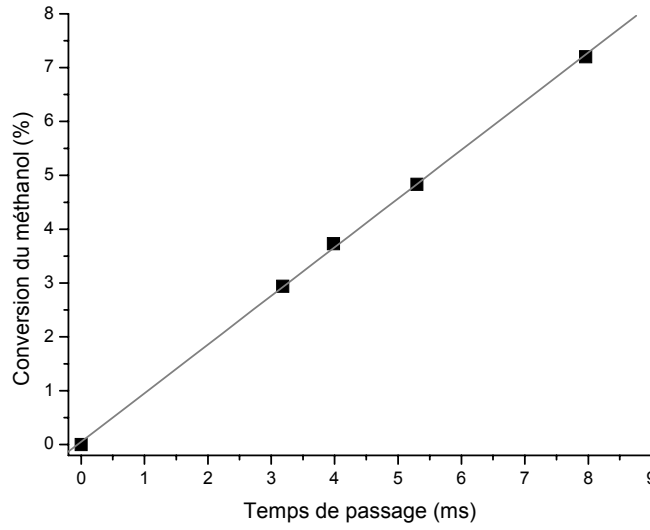


Figure 5.1 : Taux de conversion en fonction du temps de passage pour la détermination du domaine différentiel. Conditions expérimentales : 30 mg_{cat}, P : 1.5 bar, $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$: 6.6 %, $x_{\text{H}_2\text{O}}$: 8.0 %, Flux total : 100 – 300 ml(STP) · min⁻¹, température de réaction : 200 °C.

Le domaine de travail habituel impliquait un temps de passage dans la zone catalytique de 5 ms environ. Avec un tel temps de passage, les conditions différentielles sont réunies car la relation $X = f(\tau)$ est linéaire dans ce domaine (figure 5.1).

5.1.1.4 Loi formelle

Sur les cinq composés présents lors de la réaction de steam reforming du méthanol (CH_3OH , H_2O , H_2 , CO_2 et CO) seule l'influence des trois premiers a été étudiée, car selon Jiang et al. [50] l'effet des oxydes de carbone sur la vitesse de réaction est nulle (très faible pour CO).

Une loi de vitesse formelle peut être postulée :

$$-R_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^{n_1} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{n_2} \cdot [\text{H}_2]^{n_3} \quad (5.11)$$

En négligeant le gradient de concentration le long du réacteur (hypothèse des conditions différentielles), il est possible de déterminer l'ordre partiel du méthanol comme suit :

$$\ln(-R_{\text{CH}_3\text{OH}}) = \ln(k \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{n_2} \cdot [\text{H}_2]^{n_3}) + n_1 \cdot \ln([\text{CH}_3\text{OH}]) \quad (5.12)$$

En variant la concentration de méthanol et en maintenant constante les concentrations des autres réactifs, il est possible d'en déterminer l'ordre partiel en calculant la pente n_1 de la droite (logarithme de la vitesse de disparition du méthanol) en fonction du (logarithme de la concentration de méthanol).

Pour déterminer l'ordre partiel d'un autre composé, il suffit de varier sa concentration en maintenant constante les deux autres. Les différentes concentrations employées lors de cette

étude ont pris les valeurs suivantes : 2, 5, 9 et 12 % de la concentration totale du flux ($60.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ à 1.5 bar, 25 °C).

En variant 3 concentrations avec 4 valeurs différentes, un total de 64 combinaisons est possible. Parmi ces dernières, 32 ont été choisies de manière à couvrir tout le spectre des concentrations sans avoir à réaliser les 64 combinaisons possibles.

En premier lieu la concentration de méthanol a été variée tandis que les concentrations d'eau et d'hydrogène ont été tenues constantes.

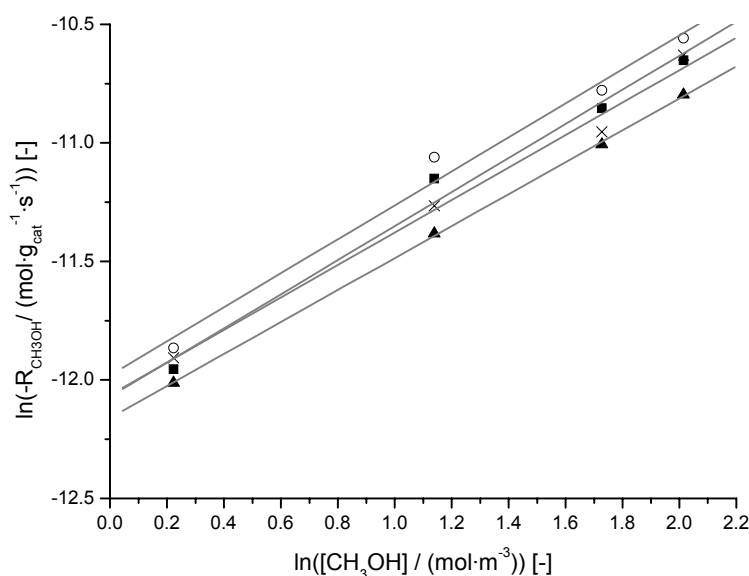


Figure 5.2 : Détermination de l'ordre partiel du méthanol.

■ : H₂O : 5 %, H₂ 5 %, ○ : H₂O : 9 %, H₂ 5 %,
 ▲ : H₂O : 5 %, H₂ 9 %, x : H₂O : 9 %, H₂ 9 %.

P_{totale} : 1.5 bar, m_{cat} : 30 mg, température de réaction : 200 °C.

A l'aide de l'équation 5.12 un ordre partiel moyen de 0.7 pour le méthanol peut être estimé avec une déviation standard de ± 0.02 . Cette déviation est faible en regard de la valeur de l'ordre et ce résultat est donc satisfaisant et peut être considéré comme sûr. Par ailleurs cet ordre positif et fractionnaire n'est pas surprenant eu égard au schéma réactionnel présenté au paragraphe 2.2.3.

Il est également possible de déterminer les ordres partiels de réaction sans passer par cette méthode des logarithmes.

L'ordre partiel du méthanol peut donc être calculé directement à partir de l'équation cinétique selon l'équation 5.13, les membres constants étant regroupés dans la constante a :

$$-R_{\text{CH}_3\text{OH}} = a \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^{n_1} \quad (5.13)$$

L'ordre déterminé selon cette méthode est identique à celui calculé précédemment (méthode différentielle). De ce fait, seule la méthode des logarithmes a été utilisée par la suite car étant plus didactique, cette étude cinétique ayant été réalisée dans le cadre d'un travail pratique de diplôme [91].

L'ordre partiel de l'eau a ensuite été calculé (figure 5.3).

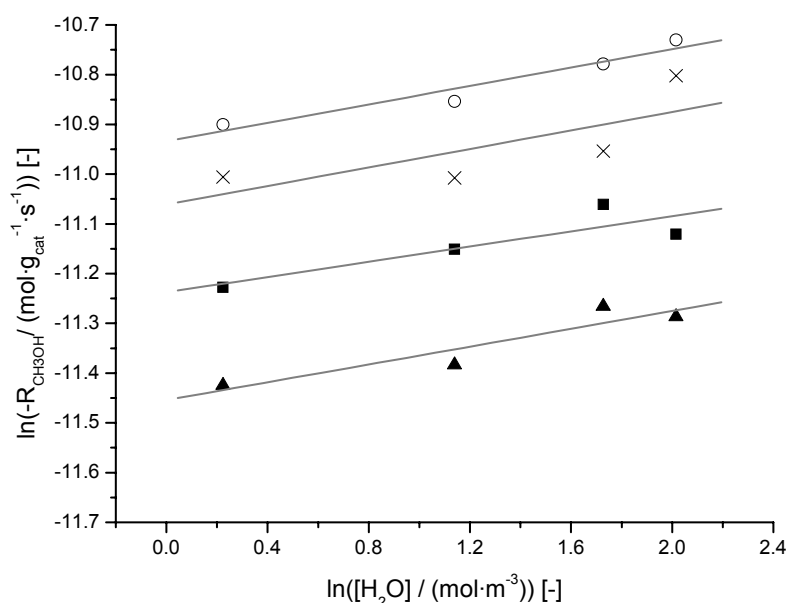


Figure 5.3 : Ordre partiel de l'eau.

■ : CH₃OH : 5 % H₂ : 5 %, ○ : CH₃OH : 9 % H₂ : 5 %,
 ▲ : CH₃OH : 5 % H₂ : 9 %, x : CH₃OH : 9 % H₂ : 9 %.
 P_{totale} : 1.5 bar, m_{cat} : 30 mg, température de réaction : 200 °C.

L'ordre partiel moyen pour l'eau vaut ainsi 0.1 avec une déviation standard de ± 0.04 . Cette déviation est cette fois ci importante vis-à-vis de la valeur de l'ordre partiel de l'eau. De nombreux auteurs négligent d'ailleurs l'eau dans leurs expressions cinétiques ou lui attribuent une valeur très proche de zéro [50, 85].

Cet ordre partiel de 0.1 implique que la concentration d'eau ne joue pas un rôle important sur la vitesse de la réaction, néanmoins la concentration d'eau, et plus précisément le rapport eau/méthanol, sont des paramètres importants dans la conduite de la réaction comme il sera montré plus loin (paragraphe 5.4.4).

La figure 5.3 est très parlante car elle permet de voir l'influence inhibitrice de l'hydrogène et l'ordre positif du méthanol. La figure 5.4 détaille de manière plus précise ces deux influences.

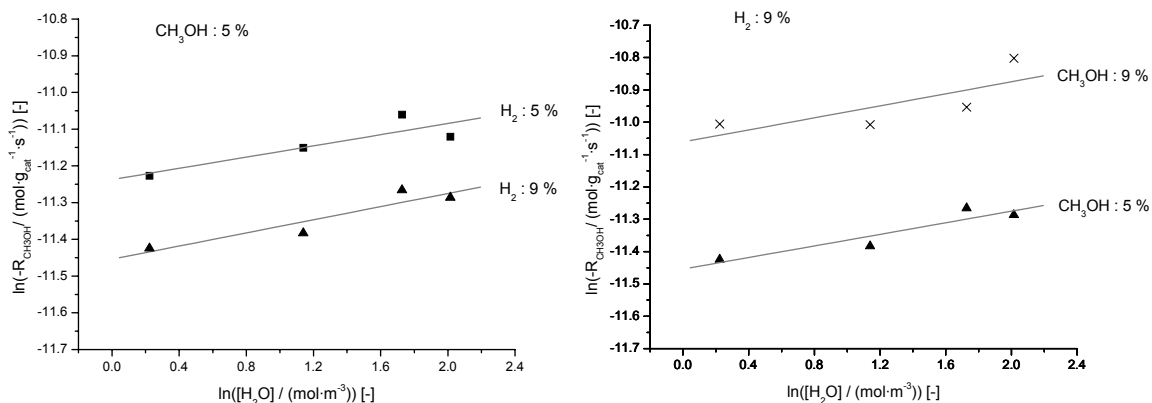


Figure 5.4 : Influence du méthanol et de l'eau sur la vitesse de réaction.

A gauche : ■ H₂ : 5 %, ▲ H₂ : 9 %, concentration constante de CH₃OH : 5 %

A droite : ▲ : CH₃OH : 5 %, x : CH₃OH : 9 %, concentration constante d'H₂ : 9 %.

P_{totale} : 1.5 bar, m_{cat} : 30 mg, température de réaction : 200 °C.

Sur la figure de gauche, une augmentation de la concentration d'hydrogène (de 5 % à 9 %) diminue la vitesse de réaction car ce dernier a une influence inhibitrice sur la vitesse de réaction alors que sur la figure de droite, une augmentation de la concentration de méthanol (également de 5 % à 9 %) conduit à une augmentation de la vitesse car, comme nous venons de le voir, l'ordre partiel du méthanol est positif (0.7).

Reste à quantifier l'inhibition due à l'hydrogène, ce qui est fait en variant la concentration tout en gardant constantes les fractions molaires d'eau et de méthanol (figure 5.5).

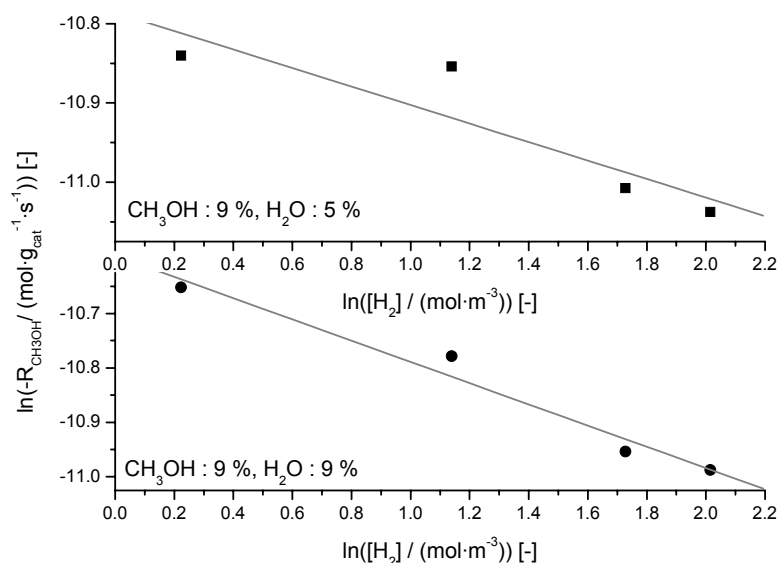


Figure 5.5 : Ordre partiel de l'hydrogène.

P_{totale} : 1.5 bar, m_{cat} : 30 mg, température de réaction : 200 °C.

La pente moyenne de ces deux droites vaut : - 0.2 et représente l'ordre partiel de l'hydrogène. Ce produit de la réaction du steam reforming du méthanol est un inhibiteur de cette même réaction. L'influence de cette inhibition, comme nous le verrons plus loin, devient dramatique lorsque le taux de conversion augmente. En effet, pour une atmosphère composée uniquement de méthanol et d'eau dans un rapport stœchiométrique 1:1, dès que le taux de conversion dépasse 50 %, la concentration d'hydrogène vaut au moins la moitié de la concentration totale !

5.1.1.5 Graphique de parité

La loi de vitesse peut maintenant s'écrire :

$$-R_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^{0.7} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{0.1} \cdot [\text{H}_2]^{-0.2} \quad (5.14)$$

Il est également possible de déterminer la constante de vitesse k à 200 °C avec les mesures effectuées, cependant il faut garder à l'esprit que la méthode différentielle ne permet pas de calculer cette dernière avec une grande précision puisque la constante de vitesse est comprise dans l'ordonnée à l'origine. Néanmoins, une constante moyenne est calculée sur dix mesures : $k = 6.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

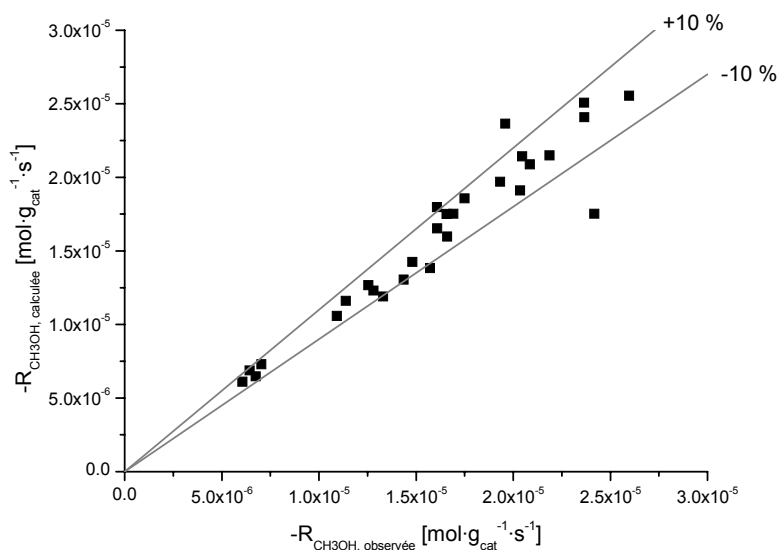


Figure 5.6 : Graphique de parité entre la vitesse de disparition observée et celle calculée à partir de la loi cinétique. Les deux droites indiquent un écart de $\pm 10 \%$ de la droite de parité.

Le graphique de parité (figure 5.6) montre la vitesse de réaction, calculée avec les paramètres cinétiques déterminés plus haut, en fonction de la vitesse observée. Il signifie que l'expression cinétique déterminée par l'analyse différentielle permet de prédire la vitesse de réaction du méthanol avec une bonne certitude, seules 2 mesures sur 30 étant en dehors d'un intervalle de $\pm 10 \%$.

Une analyse identique a été menée sur le même catalyseur G-66 MR cette fois ci déposé dans les canaux de plaques de type 2, placées dans le réacteur « Test Unit » (paragraphe 3.4.2). Les résultats concernant les ordres partiels de réaction sont les mêmes ainsi que la constante de vitesse : $k = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Il est intéressant de comparer les ordres partiels obtenus avec ceux publiés dans la littérature sur le même genre de catalyseurs (Cu/Zn/Al).

Tableau 5.2 : Ordres partiels pour le steam reforming du méthanol sur des catalyseurs Cu/Zn/Al selon plusieurs auteurs.

	<i>Ce travail</i>	<i>Jiang et al.</i> [50]	<i>Amphlett et al.</i> [85]
Catalyseur	G-66 MR	BASF S3-85	C 18 HC
Ordre partiel méthanol	0.7	0.26	0.62
Ordre partiel eau	0.1	0.03	0.00
Ordre partiel hydrogène	- 0.2	- 0.2	-0.66

Tous les auteurs s'accordent sur le fait que le méthanol a un ordre partiel positif tandis que l'eau joue un rôle négligeable dans la cinétique de réaction. L'inhibition par l'hydrogène est également mesurée par tous, seule son importance est en question. Il faut néanmoins noter qu'avec un ordre partiel pour l'hydrogène de $- 0.66$, la vitesse de réaction devient très faible pour de haut taux de conversion.

5.1.2 Analyse cinétique selon la méthode intégrale

Afin de déterminer précisément la constante de vitesse ainsi que l'énergie d'activation de la réaction de steam reforming, des expériences en réacteur microstructuré à haut taux de conversion ont été effectuées (analyse cinétique intégrale).

Au préalable, l'activité du réacteur à un passage (réacteur K1) avec 25 plaques microstructurées sans catalyseur a été testée à 300 °C pour la réaction de steam reforming du méthanol. Aucune conversion ni production d'hydrogène n'a été détectée lors de cet essai à blanc. L'influence propre du réacteur (corps, plaques et joint en graphite) est ainsi nulle.

475 mg de catalyseur G-66 MR ont été déposés sur 25 plaques de type 3 (paragraphe 3.2.1). Les flux d'entrées du réacteur ont été choisis de manière à imiter au mieux une alimentation ne contenant que du méthanol et de l'eau, c'est-à-dire, 41.7 % CH₃OH, 41.7 % H₂O et 16.6 % argon.

Le débit total a été varié entre $50 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ et $250 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ et la température entre 245°C et 275°C .

L'équation cinétique (équation 5.14) déterminée plus haut a ensuite été intégrée et, pour chaque température, la constante de vitesse permettant de minimiser, en le sens des moindres carrés, l'erreur entre la courbe $X=f(W/F)$ et les points expérimentaux a été déterminée.

Les équations suivantes présentent l'intégration de l'équation cinétique dans le bilan de masse d'un réacteur tubulaire.

Définissons en premier lieu les rapports des flux molaires entre l'eau et le méthanol (Me) ainsi qu'entre l'argon et le méthanol (Mi) :

$$\text{Me} = \frac{F_{0,\text{H}_2\text{O}}}{F_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (5.15)$$

$$\text{Mi} = \frac{F_{0,\text{Ar}}}{F_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (5.16)$$

Comme cette réaction donne lieu à une expansion volumique (2 molécules en donnent 4 par réaction), il est nécessaire de corriger les concentrations. En effet, les deux molécules supplémentaires créées par la réaction diluent l'ensemble des produits. Le facteur d'expansion volumique permet d'en tenir compte. Sa définition est donnée par l'équation 3.1, l'équation ci-dessous exprime ce facteur en fonction de l'excès d'eau et de l'excès d'inerte.

$$\alpha = \frac{2}{1 + \text{Me} + \text{Mi}} \quad (5.17)$$

L'équation de bilan pour un réacteur tubulaire idéal est :

$$\frac{dX}{d(W/F_{0,\text{CH}_3\text{OH}})} = -R_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (5.18)$$

La loi cinétique formelle est introduite dans cette expression, les concentrations sont exprimées en fonction de la conversion en tenant compte de l'expansion volumique.

$$\frac{dX}{d(W/F_{0,\text{CH}_3\text{OH}})} = k \cdot v_{\text{H}_2}^{n_3} \cdot C_{0,\text{CH}_3\text{OH}}^{n_1+n_2+n_3} \frac{(1-X)^{n_1} (\text{Me}-X)^{n_2} X^{n_3}}{(1+\alpha X)^{n_1+n_2+n_3}} \quad (5.19)$$

avec n_1 , n_2 et n_3 les ordres partiels du méthanol, de l'eau et de l'hydrogène respectivement.

En intégrant l'équation 5.19 :

$$\frac{W}{F_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{1}{k(T) \cdot v_{\text{H}_2}^{n_3} \cdot C_{0,\text{CH}_3\text{OH}}^{n_1+n_2+n_3}} \int_0^{X_s} \frac{(1+\alpha X)^{n_1+n_2+n_3}}{(1-X)^{n_1} (\text{Me}-X)^{n_2} X^{n_3}} \cdot dX \quad (5.20)$$

La figure 5.7 montre la conversion déterminée expérimentalement en variant le temps de passage modifié pour quatre températures différentes (points sur la figure 5.7 a)).

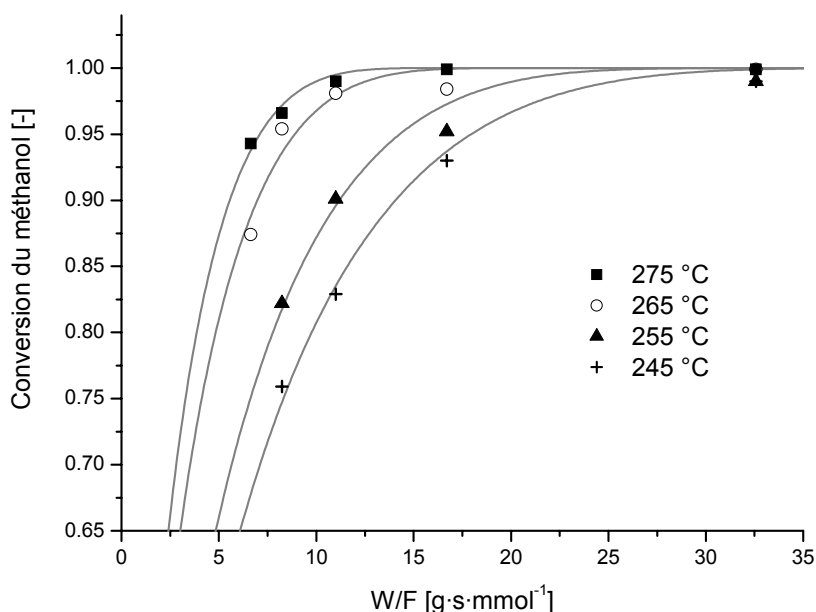


Figure 5.7 a) : Conversion en fonction du temps de passage modifié, points expérimentaux et loi de vitesse intégrée. Conditions expérimentales : Réacteur K1, 25 plaques, 475 mg_{cat}, Me = 1.0, Mi = 0.4.

Les courbes pleines représentent l'intégration de l'équation cinétique en fonction du temps de passage modifié (intégration de l'équation 5.20). La constante de vitesse $k(T)$ de l'équation 5.20 est le paramètre qu'il est possible d'ajuster, pour chaque température, afin d'obtenir la meilleure représentation possible des points expérimentaux. Ceci a été fait pour chaque température, la constante de vitesse qui donne la meilleure estimation des points expérimentaux est présentée dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Constantes de vitesse en fonction de la température.

Température [°C]	Constante de vitesse [$10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
245	32.8
255	41.2
265	66.2
275	82.9

A partir de ces 4 constantes de vitesse il est possible de déterminer une énergie d'activation selon la méthode d'Arrhenius. Selon l'équation 5.21, en reportant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température, la pente de la droite ainsi obtenue vaut E_a/R (R : constante des gaz parfaits) (figure 5.7 b)

$$\ln(k(T)) = \ln(k_\infty) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.21)$$

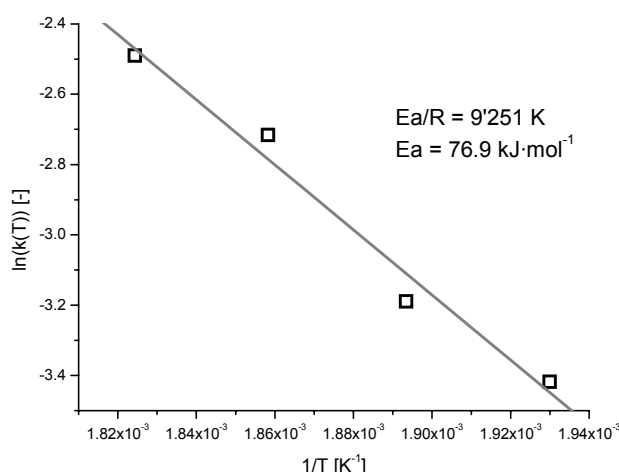


Figure 5.7 b) : Energie d'activation pour la réaction de steam reforming, déterminée selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 245 °C et 275 °C.

L'énergie d'activation vaut donc $76.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et est en accord avec les énergies proposées dans la littérature comme le montre le tableau suivant :

Tableau 5.4 : Energie d'activation pour la réaction de steam-reforming sur catalyseur Cu/Zn/Al.

Référence	$E_a \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$	Domaine de température [°C]
Ce travail	76.9	245 – 275
Geissler et al. [86]	83	230 – 280
Peppley et al. [52]	102.8	160 - 260
Jiang et al. [50]	105.1	170 – 260
Santaceseria et al. [87]	77	160 – 220
Agrell et al. [75]	100.9	175 – 220

La constante de vitesse une fois reportée à la température de 200 °C vaut $5.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Elle est en bon accord avec la constante déterminée en régime différentiel. Cette constante déterminée en mode intégral sera utilisée par la suite dans notre modèle cinétique qui est maintenant complet avec une énergie d'activation de $76.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les annexes A.1 à A.4 fournissent les courbes de la conversion du méthanol en fonction du temps de passage modifié pour 11 températures comprises entre 200 °C et 300 °C.

Le tableau 5.5 regroupe les différentes constantes de vitesses pour la réaction de steam reforming du méthanol déterminées précédemment.

Tableau 5.5 : Différentes constantes de vitesses déterminées lors de ce travail pour une température de 200 °C.

	<i>Constante de vitesse</i> $[\cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
Analyse selon la méthode différentielle pour le catalyseur G-66 MR en lit fixe.	6.6
Analyse selon la méthode différentielle pour le catalyseur G-66 MR déposé sur plaques.	6.5
Analyse selon la méthode intégrale pour le catalyseur G-66 MR déposé sur plaques.	5.57

Une comparaison des vitesses initiales est proposée au paragraphe 5.2. Cette comparaison pour différents catalyseurs a été faite dans des conditions proches d'une production réelle d'hydrogène, c'est-à-dire avec de hautes concentrations en méthanol et eau, au contraire des concentrations employées pour l'analyse cinétique selon la méthode différentielle.

5.2 Influence de l'attrition sur l'activité catalytique

5.2.1 Calcul de la vitesse initiale

Comme décrit dans la partie expérimentale, la taille des particules de catalyseur a été réduite à l'aide d'un moulin jusqu'à obtenir des diamètres de particule d'une centaine de nanomètres. Cette étape dure plus de trois heures et la température peut monter jusqu'à 60 °C dans le moulin bien que ce dernier soit refroidi par de l'eau froide circulant dans un double manteau.

Afin de déterminer l'influence de l'attrition sur l'activité du catalyseur obtenu lors de cette préparation, la vitesse initiale de la réaction de steam reforming a été calculée pour plusieurs types de catalyseurs.

En supposant une réaction irréversible d'ordre n (pour le réactif i), la vitesse initiale peut se calculer à partir du bilan de masse sur un réacteur tubulaire (équation 5.22).

$$\frac{W}{F_{0,i}} = \int_0^X \frac{dX}{-R_i} = \int_0^X \frac{dX}{k \cdot C_{0,i}^n (1-X)^n} \quad (5.22)$$

Après intégration entre un taux de conversion nul et un taux de conversion X , pour $n \neq 1$:

$$\frac{W}{F_{0,i}} \cdot k \cdot C_{0,i}^n = \frac{1}{n-1} \left[(1-X)^{1-n} - 1 \right] \quad (5.23)$$

La vitesse initiale étant définie comme suit :

$$r_0 = k \cdot C_{0,i}^n \quad (5.24)$$

par identification (équations 5.23 et 5.24), il est maintenant possible de calculer la vitesse initiale en fonction du taux de conversion ainsi que de l'ordre de la réaction :

$$r_0 = \frac{\frac{1}{n-1} \left[(1-X)^{1-n} - 1 \right]}{W/F_{0,i}} \quad (5.25)$$

L'hypothèse faite ci-dessus, quant à la cinétique, est celle d'une réaction irréversible d'ordre n . Or dans notre cas, la cinétique de la réaction de steam reforming est plus compliquée avec notamment une inhibition par le produit. Il est cependant possible d'utiliser cette façon de calculer la vitesse initiale, comme le montre la figure suivante (figure 5.8).

Cette figure représente la conversion du méthanol en fonction du temps de passage modifié après intégration de l'équation cinétique (équations 5.15 à 5.20) pour différents ordres partiels de réaction. La courbe noire représente la cinétique telle que déterminée au paragraphe 5.1.1, c'est-à-dire : ordre partiel du méthanol = 0.7, ordre partiel de l'eau = 0.1, ordre partiel de l'hydrogène = - 0.2. La courbe grise présente la cinétique intégrée fonction uniquement de la concentration en méthanol avec un ordre partiel de 0.7.

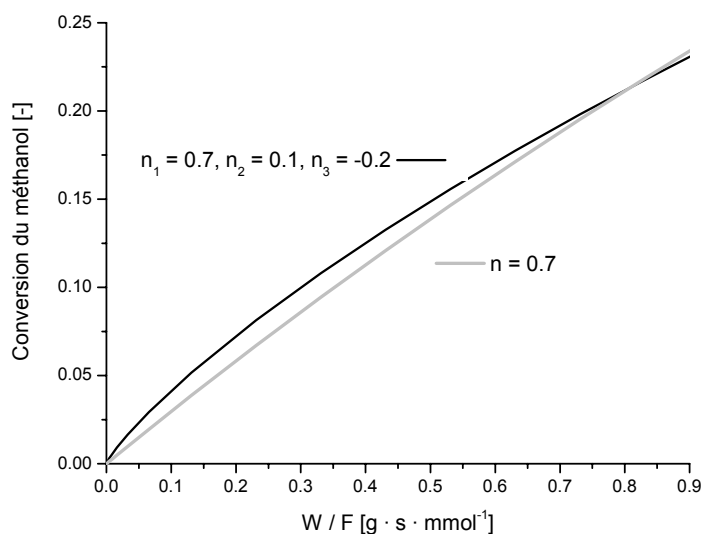


Figure 5.8 : Conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié pour la cinétique déterminée expérimentalement (en noir) et pour une cinétique uniquement fonction de la concentration de méthanol (en gris).

Comme le montre cette figure 5.8, la conversion en fonction du temps de séjour modifié est quasiment identique pour une réaction avec les ordres de réaction déterminés au paragraphe 5.1.1, c'est-à-dire : $n_1 = 0.7$, $n_2 = 0.1$, $n_3 = -0.2$ que pour une cinétique uniquement fonction de la concentration en méthanol : $n = 0.7$. La différence maximale, pour une conversion inférieure à 20 %, est de 1.3 %. A partir de 20 % la conversion déterminée par la cinétique mesurée devient inférieure, pour un même temps de passage modifié, à la cinétique avec un ordre de 0.7.

Il est ainsi raisonnable de calculer la vitesse initiale comme présentée ci-dessus (équations 5.22 – 5.25) lorsque la conversion se trouve en dessous de 20 %. L'erreur faite en négligeant l'apport de l'eau et de l'hydrogène dans la cinétique de la réaction de steam reforming est faible comme le montre cette figure 5.8.

5.2.2 Comparaison de la vitesse initiale

Afin d'effectuer cette comparaison d'activité, la conversion du méthanol pour la réaction de steam reforming a été mesurée pour le catalyseur G-66 MR en lit fixe, pour le catalyseur G-66MR déposé dans des microcanaux ainsi que pour le catalyseur C 18 HA, également déposé dans des microcanaux. Ces mesures ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire, température de réaction : 200 °C, rapport eau/méthanol Me : 1.0, rapport inerte/méthanol Mi : 0.4. Les masses de catalyseur employées ainsi que les conversions obtenues lors de ces expériences sont regroupées dans le tableau ci-dessous (tableau 5.6).

Tableau 5.6 : Conversion et masse de catalyseur pour le calcul de la vitesse initiale.

	<i>Lit fixe G-66 MR</i>	<i>Microcanaux G-66 MR</i>	<i>Microcanaux C 18 HA</i>
Masse de catalyseur [mg]	100	(475) 66.6	285
Conversion [%]	11.4	(43.7) 10.0	11.8

5.2.2.1 Inhibition par l'hydrogène

Lors de l'expérience avec le catalyseur G-66 MR déposé sur des plaques microstructurées, le taux de conversion était de 43.7 %. Ce taux de conversion élevé est dû aux nombres de plaques et donc à la masse importante de catalyseur.

Ce taux de conversion dépasse les 20 %, limite supérieure pour calculer la vitesse initiale comme expliqué au paragraphe 5.2.1, ce qui fait que l'inhibition par l'hydrogène, produit de la réaction, ne peut plus être négligée.

Cette conversion de 43.7 % a été obtenue pour un temps de passage modifié de $16.57 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$. En divisant ce temps de passage par un facteur 7 – ce qui correspond à réduire la masse de catalyseur de 475 mg à 67 mg en gardant le flux molaire de méthanol identique) la conversion serait, selon notre modèle cinétique et sous les mêmes conditions expérimentales, de 10.0 % (annexe A.1). Dans ce calcul, l'inhibition par l'hydrogène a été tenue en compte car elle intervient dans le modèle cinétique.

5.2.2.2 Ordre de réaction pour le catalyseur C 18 HA

La cinétique de la réaction de steam reforming sur le catalyseur C 18 HA, et en particulier les ordres partiels de réaction, n'ont pas été déterminés expérimentalement. De ce fait, un ordre de réaction identique à celui sur le catalyseur G-66 MR de 0.7 a été pris en considération pour le calcul de la vitesse initiale.

Afin de valider l'hypothèse faite ci-dessus, la vitesse initiale de la réaction de steam reforming sur le catalyseur C 18 HA a été calculée (équation 5.25) pour plusieurs ordres de réaction. Le tableau 5.7 montre les vitesses initiales calculées pour quatre ordres de réaction. L'ordre 0.26 est mentionné pour ce genre de catalyseur par Jiang et al. [50], l'ordre de 0.7 a été établi pour le catalyseur G-66 MR, les deux autres ordres ont été choisis comme représentatifs des autres ordres de réaction possibles.

Tableau 5.7 : Vitesses initiales en fonction de l'ordre de la réaction.

<i>Ordre</i>	<i>0.26</i>	<i>0.5</i>	<i>0.7</i>	<i>1.0</i>
$r_o [\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	12.07	12.3	12.4	12.6

Comme il est possible de le voir ci-dessus, cette vitesse initiale dépend peu ($\pm 2\%$) de l'ordre de réaction. Ainsi l'hypothèse d'un ordre partiel $n = 0.7$, identique à celui déterminé expérimentalement pour le catalyseur G-66 MR, est raisonnable et a été pris en compte pour la comparaison qui suit.

5.2.2.3 Vitesse initiale des catalyseurs G-66 MR et C 18 HA

La figure 5.9 représente la vitesse initiale pour les trois types de catalyseur étudiés, calculée à partir de la conversion et la masse de catalyseur (tableau 5.6) selon l'équation 5.25.

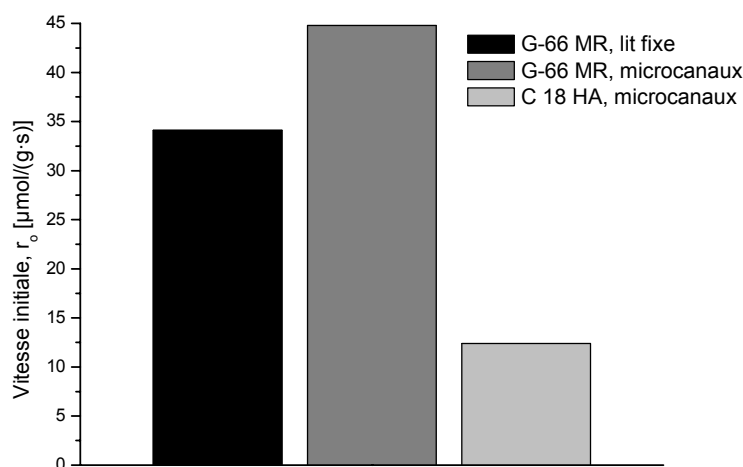


Figure 5.9 : Comparaison de la vitesse de réaction initiale pour 3 « types » de catalyseurs. G-66 MR en lit fixe et déposé dans des microcanaux ainsi que C 18 HA déposé dans des microcanaux. Conditions expérimentales : $T : 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{0,\text{CH}_3\text{OH}} : 16.0\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{Me} = 1.0$, $\text{Mi} = 0.4$.

Comme le montre les deux premières mesures de la figure 5.9, la déposition dans les microcanaux permet d'obtenir une vitesse initiale supérieure (+30 %) par rapport au catalyseur non modifié en lit fixe. Ce résultat est très positif car il permet de valider le processus de préparation par attrition, procédé, qui, au vu de la figure 5.9, n'est pas destructif pour le catalyseur.

Le deuxième catalyseur testé (C 18 HA déposé dans des canaux microstructurés) montre par contre une vitesse initiale qui vaut seulement 28 % de celle du catalyseur G-66 MR déposé dans des microcanaux. A la suite de cette mesure, ce catalyseur C 18 HA a été abandonné au profit du catalyseur G-66 MR.

Comme mentionné au paragraphe 4.1, le catalyseur C 18 HA est un catalyseur spécialement optimisé pour la synthèse du méthanol alors que le catalyseur G-66 MR est moins spécifique.

Bien que la réaction de steam reforming du méthanol soit la réaction inverse de la synthèse du méthanol, ce catalyseur pour la synthèse du méthanol n'est pas aussi actif que le catalyseur à

usage général. Ceci peut s'expliquer par le fait que les conditions opératoires (pression, concentrations) entre ces deux réactions sont fondamentalement différentes [52].

5.2.3 Comparaison des vitesses initiales normalisées

La surface spécifique est un paramètre important qui peut être modifié lors du procédé d'attrition. La surface spécifique du catalyseur G-66 MR reçu de Süd-Chemie a été mesurée (tableau 4.2) et vaut $121 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Afin de mesurer la surface spécifique du catalyseur modifié par attrition, le mode opératoire suivant a été suivi. 10 ml de suspension de catalyseur ont été laissés à température ambiante afin d'évaporer l'isopropanol. Le catalyseur a ensuite été calciné pendant 5 heures à 300°C afin de brûler le liant (PVP). Le catalyseur obtenu – sous forme de grosses particules – a été broyé sommairement au mortier. La surface spécifique a été ensuite mesurée selon la méthode BET. La figure 5.10 comparée cette surface à celle obtenue pour le catalyseur « frais ».

Ce mode opératoire était nécessaire car il n'était pas raisonnable de mesurer la surface spécifique du catalyseur déposé sur les plaques directement. En effet, le rapport des masses, entre plaque et catalyseur, est environ de 100 (500 mg contre 5 mg) et induit une erreur trop importante lors de la mesure de la surface.

Sur la même figure 5.10, nous avons également comparé les vitesses initiales normalisées par la surface spécifique pour le catalyseur G-66 MR en lit fixe et le catalyseur G-66 MR déposé dans les microcanaux. L'activité normalisée de 1 a été attribuée au catalyseur en lit fixe.

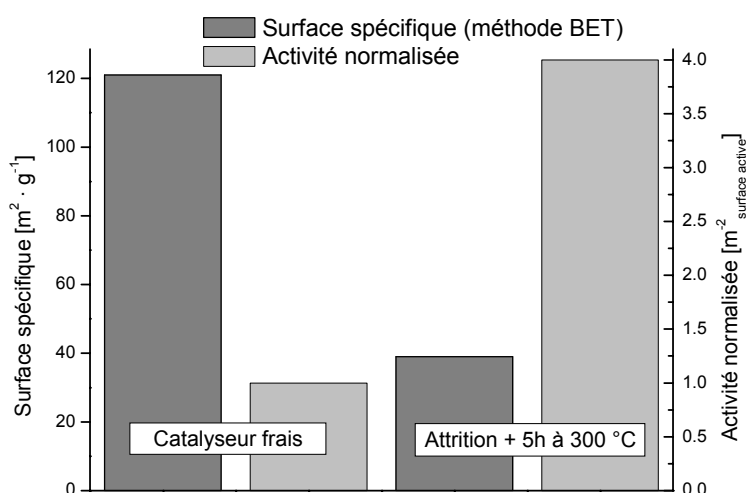


Figure 5.10 : Comparaison de la surface spécifique du catalyseur frais (G-66 MR) et du catalyseur en suspension (G-66 MR) dans de l'isopropanol (après attrition et calcination 5 heures à 300°C) ainsi que de l'activité normalisée (en relation avec la figure 5.9).

Après attrition, la surface spécifique est divisée par un facteur 3 (de 121 à 39 m² · g⁻¹). Cette perte de surface est due au processus d'attrition. L'étape de calcination ne peut pas être la cause de la perte de surface spécifique, en effet la température joue certes un rôle dans la désactivation du catalyseur mais le temps pendant lequel le catalyseur est resté à 300 °C (5 heures) est insuffisant pour expliquer cette diminution de surface spécifique (voir le paragraphe 5.4.6).

Avec les résultats présentés à la figure 5.9 nous avons vu que de la vitesse initiale est multipliée par 1.3 lorsque le catalyseur est déposé dans des microcanaux. L'attrition modifie donc le catalyseur dans sa structure (perte des 2/3 de la surface active) mais la déposition sous forme de mince couche augmente l'activité de ce même catalyseur (facteur 1.3). Ceci permet de conclure que l'activité par mètre carré de surface active est quatre fois plus importante pour le catalyseur déposé.

Une perspective de recherche dans le domaine du travail des poudres serait de réussir à diminuer la taille des particules de catalyseur de manière douce, c'est-à-dire sans altérer la surface spécifique. Il devrait ainsi être possible de profiter de l'effet bénéfique sur l'activité de la formation d'une fine couche catalytique.

5.3 Comparaison de l'activité avec les résultats publiés

Breen et al. [88] ont synthétisé 12 catalyseurs comprenant du cuivre, du zinc, de l'aluminium et du zirconium soit par co-précipitation soit par précipitation séquentielle. Après calcination à 350 °C pendant 6 heures, ils ont obtenu des catalyseurs mixtes dont ils ont ensuite mesuré la production d'hydrogène à 255 °C par steam reforming du méthanol sous les conditions suivantes : débit de méthanol : 16.6 ml(STP) · min⁻¹, débit d'eau : 22.0 ml(STP) · min⁻¹ et débit d'azote : 38.6 ml(STP) · min⁻¹, pour 100 mg de catalyseur à pression atmosphérique.

Afin de comparer l'activité de notre catalyseur avec ces catalyseurs « de laboratoire », nous avons intégré notre modèle cinétique en tenant compte des conditions expérimentales de Breen et al. c'est-à-dire un excès d'eau $Me = 1.33$, un excès d'inerte $Mi = 2.33$ ainsi qu'un temps de séjour modifié de 8.7 g · s · mmol⁻¹. Cela nous a permis de déterminer la conversion en méthanol qu'il serait possible d'atteindre avec notre catalyseur G-66 MR déposé dans des microcanaux sous ces conditions expérimentales. Comme Breen et al. ne donnent pas la conversion correspondante mais uniquement la production d'hydrogène, nous avons tenu compte d'une sélectivité hypothétique faible pour l'hydrogène de 90 % dans notre cas et nous avons calculé la production d'hydrogène correspondante. La figure 5.11 compare les productions d'hydrogène mesurées par Breen et al. avec celle possible dans notre réacteur microstructuré.

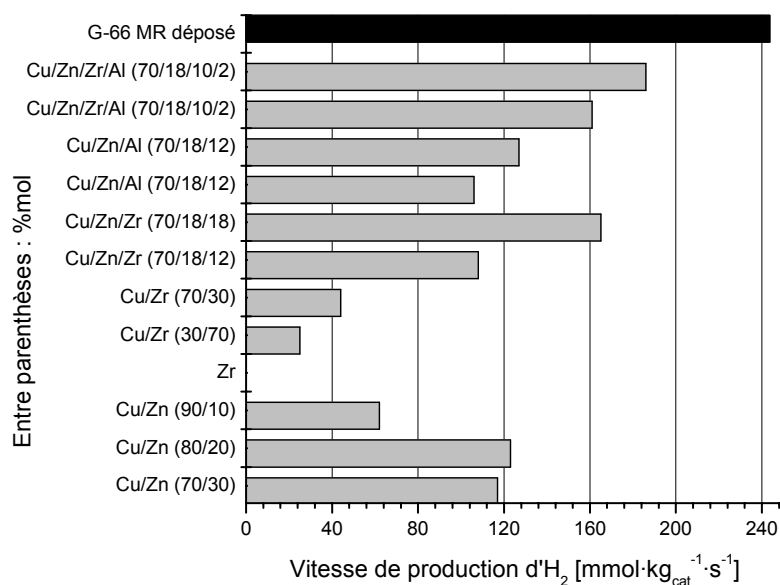


Figure 5.11 : Comparaison de la vitesse de production d'hydrogène pour différents catalyseurs à base de cuivre avec le catalyseur déposé G-66 MR. T : 255 °C, Me : 1.33, Mi : 2.33, W/F : 8.7 g · s · mmol⁻¹. Catalyseur G-66 MR, production simulée pour les mêmes conditions expérimentales, sélectivité pour H₂ : 90.0 %.

Le catalyseur G-66 MR de Süd-Chemie est optimisé et cela se voit sur cette figure. En effet, la vitesse de production d'hydrogène est nettement supérieure comparée au meilleur catalyseur Cu/Zn/Al (+ 80 %). Dans leur cas, il faut noter l'effet bénéfique du zirconium, qui bien que n'ayant pas une activité catalytique propre, permet d'augmenter l'activité des catalyseurs dans lesquels il est incorporé.

Ainsi il n'est pas nécessaire de développer des catalyseurs au laboratoire pour les déposer dans des microcanaux puisqu'il est possible d'utiliser des catalyseurs industriels déjà optimisés.

Agrell et al. [75] ont travaillé avec le même catalyseur que nous (G-66 MR de Süd-Chemie) mais dans des conditions expérimentales nettement différentes. L'excès d'eau était de Me = 1.3 tandis que l'excès d'inerte valait Mi = 15.5 pour un temps de passage modifié W/F de 5.6 g · s · mmol⁻¹. Cet excès d'inerte signifie que les réactifs étaient très dilués. En effet, la fraction molaire de méthanol vaut 5.6 % alors que nous travaillons habituellement avec des fractions molaires de méthanol supérieures à 35 %.

Agrell et al. ont étudié la conversion du méthanol – sous les conditions décrites ci-dessus – en fonction de la température (cercles dans la figure 5.12). Afin de réaliser une comparaison avec

notre catalyseur, nous avons intégré l'équation cinétique, sous les mêmes conditions, pour des températures comprises entre 170 °C et 325 °C (ligne continue dans la figure 5.12).

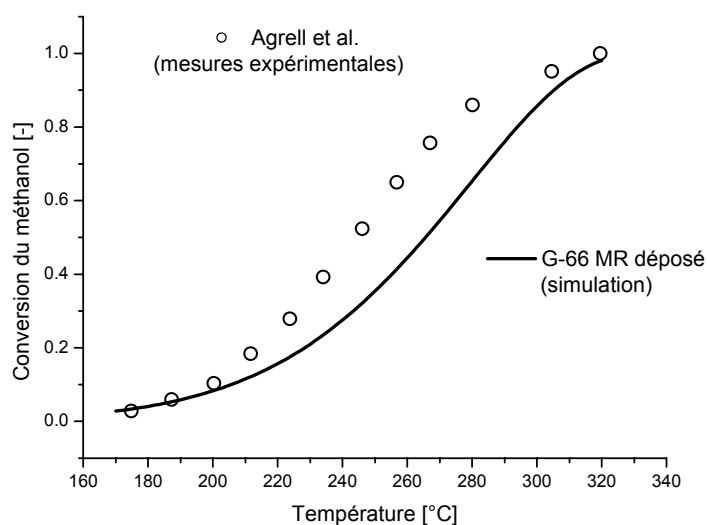


Figure 5.12 : Comparaison avec Agrell et al. Conversion en fonction de la température pour les conditions expérimentales suivantes : Me : 1.3, Mi : 15.5, W/F : 5.6 g · s · mmol⁻¹

Le comportement de la conversion en fonction de la température est semblable pour les basses et hautes conversions. L'écart le plus important résidant dans la plage de conversion comprise entre 20 % et 80 % où la différence maximale de conversion est de 22 % pour la température de 270 °C.

Dans la description du traitement de leurs mesures, Agrell et al. [75] ne mentionnent jamais tenir compte de l'expansion volumique lors de la réaction. Bien qu'ils travaillent avec une forte proportion d'inerte (87 %), en négligeant cette expansion volumique ils surestiment la conversion du méthanol d'environ 3 % pour une conversion du méthanol de 50 %. La différence entre les conditions expérimentales de Agrell et al. et les nôtres – concentrations des réactifs plus élevées dans notre cas – peut également expliquer l'écart entre les points expérimentaux et la prévision de notre modèle, dont la constante de vitesse et l'énergie d'activation ont été établies sur la base d'expériences à concentrations élevées.

Cette différence de conversion est néanmoins suffisamment faible pour pouvoir affirmer que le catalyseur déposé a la même activité que le catalyseur original n'ayant pas subi de modification structurale.

Au travers de ces deux exemples, il est possible de voir que la méthode développée pour la déposition du catalyseur dans des microcanaux ne diminue pas sa capacité catalytique. Ceci a

maintenant été montré à la fois expérimentalement et à la fois en comparant avec les résultats publiés dans la littérature scientifique.

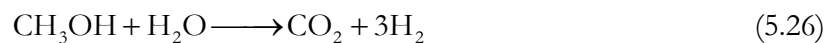
Il n'est donc pas nécessaire de vouloir synthétiser un catalyseur au laboratoire, au vu des résultats présentés dans la figure 5.11, alors qu'un catalyseur industriel, donc optimisé, peut facilement être mis en œuvre dans un réacteur microstructuré sous forme de fine couche catalytique.

5.4 Comportement en régime intégral

5.4.1 Sélectivité en fonction de la conversion

5.4.1.1 Sélectivité théorique

Il est possible de calculer la sélectivité théorique pour le CO₂ lors de la réaction de steam reforming du méthanol (équation 5.26) en faisant l'hypothèse suivante : la réaction de water gas shift (équation 5.27) se trouve toujours à l'équilibre.



Cet équilibre est calculé avec les données thermodynamiques (enthalpie et entropie) données par Reid et el. [54]. Ces données concernent des composés en phase gazeuse et sans présence de catalyseur. De plus, il est supposé que le monoxyde de carbone est produit uniquement par la réaction de water gas shift alors que de nombreux auteurs ont montré qu'une partie du monoxyde de carbone produit l'était par la réaction de décomposition du méthanol (paragraphe 2.2.5)

Les équations 5.28 à 5.32 permettent de calculer les concentrations des différents composés de la réaction de water gas shift. La conversion X se réfère à la réaction de steam reforming qui produit les réactifs impliqués dans la réaction de water gas shift (eau, dioxyde de carbone, hydrogène). La sélectivité est ensuite calculée selon l'équation 5.32.

Dans l'équation 5.30, Me est le rapport entre la concentration d'eau initiale et la concentration de méthanol initiale. Le terme α , coefficient d'expansion volumique, corrige les concentrations avec l'avancement de la réaction et a été défini par l'équation 5.17.

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_0}{1 + \alpha X} \cdot X - [\text{CO}] \quad (5.28)$$

$$[\text{H}_2] = 3 \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_0}{1 + \alpha X} \cdot X - [\text{CO}] \quad (5.29)$$

$$[H_2O] = \frac{[CH_3OH]_0}{1 + \alpha X} \cdot (Me - X) + [CO] \quad (5.30)$$

$$K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \exp \left\{ \frac{-\Delta_R^T G}{R \cdot T} \right\} \quad (5.31)$$

$$S_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO_2] + [CO]} \quad (5.32)$$

Les calculs de l'enthalpie libre de réaction à la température T se fait de la même manière qu'au paragraphe 2.2.5.1. Pour deux températures différentes et deux rapports Me (1.0 et 1.2), la sélectivité pour le CO₂ a été représentée en fonction de la conversion du méthanol pour la réaction de steam reforming (figure 5.13).

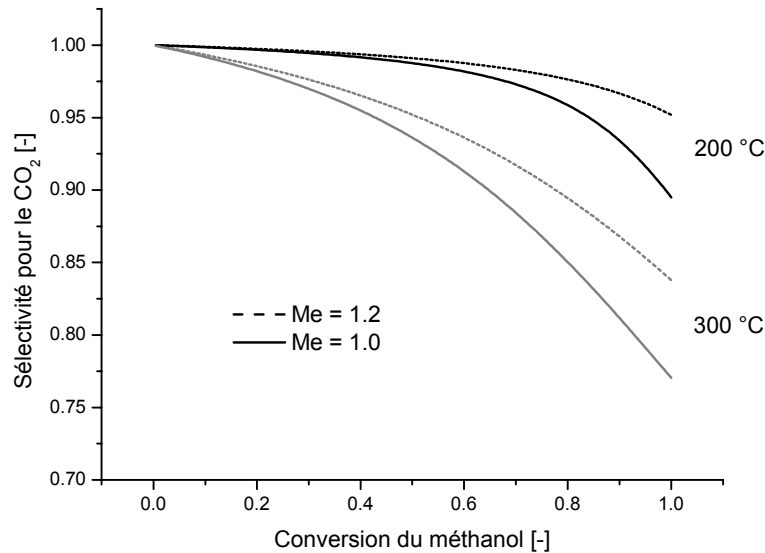


Figure 5.13 : Sélectivité pour le CO₂ en fonction de la conversion pour deux températures différentes ainsi que deux rapports eau/méthanol.

La figure 5.13 montre que la sélectivité pour le dioxyde carbone chute lorsque la conversion complète approche pour la température de 200 °C. A 300 °C la baisse de sélectivité est plus marquée, l'équilibre de la réaction de water gas shift étant déplacé vers la production de monoxyde de carbone lorsque la température augmente. Sur cette même figure, il est possible de voir l'effet bénéfique d'un excès de 20 % d'eau sur la sélectivité pour le CO₂. Cet excès permet de garder une plus haute sélectivité sur toute la gamme des taux de conversion. Ceci est logique car, selon le principe de Le Châtelier, lorsque, dans un équilibre, la concentration d'un composé est augmentée, l'équilibre se déplace de telle manière à minimiser cette augmentation de concentration.

5.4.1.2 Sélectivité expérimentale

Comme indiqué au paragraphe 2.2.5.2, la sélectivité pour le dioxyde carbone est un paramètre important pour la survie de la pile à combustible. Cette sélectivité a été mesurée pour des taux de conversion compris entre 50 % et 100 % en variant le temps de passage dans le réacteur K1 (à un passage).

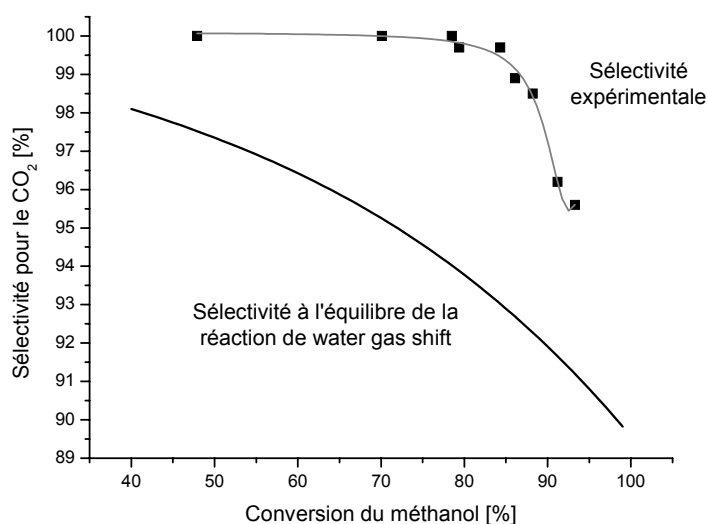


Figure 5.14 : Sélectivité pour le CO₂ en fonction du taux de conversion du méthanol à 260 °C.
Conditions expérimentales : réacteur K1, 16 plaques, 275 mg_{cat}, Me = 1.2, Mi = 0.45.

Cette sélectivité pour le CO₂ reste haute (environ 100 %) jusqu'à un taux de conversion de 80 %. Par la suite, une chute de la sélectivité est observée lorsque la conversion totale s'approche. Cette sélectivité est de 96 % à un taux de conversion de 90 %. Ce comportement est connu et a été reporté par de nombreux auteurs [43, 50, 85] et est similaire lorsque la réaction de steam reforming est conduite dans un réacteur microstructuré. Les expériences présentées ici ont été réalisées avec un excès d'eau (rapport eau/méthanol Me : 1.2). Les auteurs précités ont également remarqué que sans excès d'eau la chute de sélectivité est plus forte comme montré théoriquement au paragraphe précédent (figure 5.13).

Sur le même graphique (figure 5.14) est indiquée la sélectivité obtenue si la réaction de water gas shift est à l'équilibre pour la température de 260 °C. Le calcul de cette sélectivité a été expliqué plus haut. Il est possible de voir sur cette figure 5.14 que la sélectivité expérimentale est toujours plus haute que la sélectivité à l'équilibre (selon la réaction de water gas shift). Jiang et al. [50] observent également que la composition des produits de la réaction de steam reforming est loin de la composition d'équilibre selon la réaction de water gas shift. Selon eux, le méthanol et les espèces méthoxy s'adsorbent plus fortement que toutes les autres sur le cuivre. Ainsi tant qu'il

reste du méthanol non converti, il n'y a pas de sites disponibles pour la production de monoxyde de carbone.

Pour les sélectivités présentées à la figure 5.14 nous avons calculé la fraction molaire de monoxyde de carbone correspondante (équation 5.33) dans les gaz de sortie, pour une conversion en méthanol de 90 %. Cette fraction est typiquement de 5 ‰ comme il est possible de le calculer avec la formule ci-dessous avec $x_{0,\text{CH}_3\text{OH}} = 0.377$, $\text{Me} = 1.2$, $\text{Mi} = 0.45$, $X = 90 \%$, $S_{\text{CO}_2} = 97.5 \%$.

$$x_{\text{CO}} = \frac{x_{0,\text{CH}_3\text{OH}} \cdot X_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (1 - S_{\text{CO}_2})}{1 + \left(\frac{2}{1 + \text{Me} + \text{Mi}} \right) X_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (5.33)$$

Bien que cette valeur soit trop haute pour que le flux d'hydrogène soit directement dirigé sur la pile à combustible, elle est tout à fait dans la plage de concentration nécessaire à la réaction d'oxydation préférentielle pour que le CO puisse être éliminé par ce biais [12].

5.4.1.3 Détermination de la sélectivité avec le détecteur COSIP

Il est également intéressant de voir de quelle manière le détecteur de monoxyde de carbone, développé par l'université de Tübingen [74], est capable de suivre l'évolution de la sélectivité pour ce dernier.

Comme mentionné au paragraphe 3.5.4.2, le principe de fonctionnement de ce capteur est basé sur la variation de la conductivité électrique en fonction du type de gaz qui s'adsorbent et réagissent à la surface de la couche sensible (semi-conducteur). Le semi-conducteur choisi ici est de l'oxyde d'étain et est sensible au monoxyde carbone en présence d'hydrogène. Ce phénomène d'adsorption et de réaction provoque un transfert d'électrons dans le métal et donc modifie la conductivité électrique de ce dernier. En mesurant la résistance de la couche sensible, il est possible de suivre l'évolution de la concentration de CO dans le flux de gaz analysé.

La figure suivante (figure 5.15) présente la sélectivité pour le CO – déterminée avec le détecteur à infrarouge – en fonction de la conversion du méthanol ainsi que la résistance électrique du détecteur COSIP.

Les valeurs relevées pour la résistance électrique sont assez faibles, un changement de la sélectivité de 0 % à 4 % ne conduit qu'à une augmentation de la résistance de 38 %. Néanmoins il est possible de déterminer, grâce à ce détecteur, la sélectivité pour le CO.

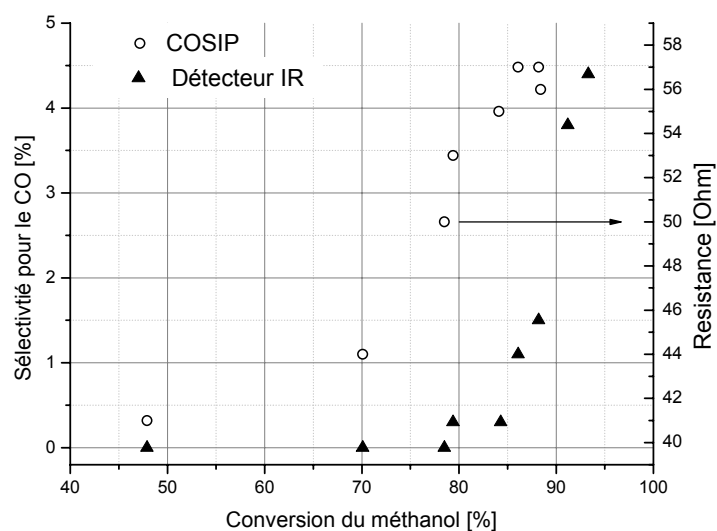


Figure 5.15 : Sélectivité pour le CO en fonction de la conversion du méthanol. Axe de droite, résistance électrique du détecteur de CO en fonction de la conversion.
Conditions expérimentales : réacteur K1, 16 plaques, 275 mg_{cat}, Me = 1.2, Mi = 0.45.

D'autres résultats avec ce détecteur sont présentés au paragraphe 7.8.4.

5.4.2 Performance en fonction de la conversion

La figure suivante présente la production d'hydrogène en fonction du flux total (et donc de la conversion). Cette production est exprimée en millilitre d'hydrogène par minute et par millilitre de canaux. Dans le cas présent, avec 25 plaques de type 3 formant 2'500 canaux, le volume total est de 2 ml.

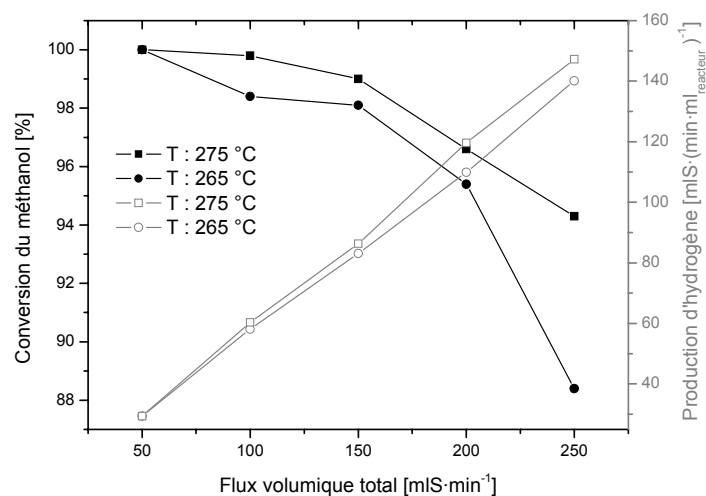


Figure 5.16 : Production d'hydrogène en fonction du flux volumique total (inversement proportionnel au temps de passage) pour deux températures différentes.
Conditions expérimentales : K1, 25 plaques, 475 mg_{cat}, Me = 1.0, Mi = 0.4.

Dans un réacteur tubulaire la plus haute performance est obtenue pour les faibles taux de conversion car la vitesse de réaction est maximale pour une conversion nulle, puis baisse avec l'avancement de la réaction. Il n'est cependant pas envisageable de travailler à de bas taux de conversion, il faut en effet penser à traiter le méthanol qui ne serait pas converti. En travaillant à un taux de conversion entre 90 % et 95 %, il est envisageable d'utiliser le méthanol non converti dans le circuit de l'oxydation totale.

Il y a donc deux raisons qui justifient de ne pas travailler à des conversions supérieures à 99 % mais plutôt à une conversion de 90 %. Premièrement, cela permet de maintenir une haute sélectivité pour le CO₂, le monoxyde de carbone étant un poison pour le platine de la pile à combustible. Deuxièmement, la performance du réacteur est meilleure à 90 % qu'à 99 % d'un facteur 1.55 (sans tenir compte de la baisse de sélectivité).

5.4.3 Puissance électrique théorique d'une pile à combustible

Afin de situer la performance de ce réacteur lors de la production d'hydrogène, la puissance électrique qui serait fournie par une pile à combustible de type PEMFC a été estimée.

Selon les informations communiquées par un des partenaires industriels de ce projet, mpe (mannesmann pilotentwicklung), la tension de la pile à combustible est de 0.7 V au minimum et la fraction résiduelle d'hydrogène à la sortie de la pile est de 10 % au maximum. La puissance électrique est calculée comme suit :

$$P_{el} = U \cdot I = U \cdot (n_{e^-} \cdot F_{araday} \cdot F_{H_2} \cdot \eta) \quad (5.34)$$

avec η , la fraction résiduelle d'hydrogène, F_{araday} , la constante de Faraday valant 96485 C · mol⁻¹ et en sachant que par mole d'hydrogène deux électrons sont échangés ($n_{e^-} = 2$).

Le tableau suivant donne la puissance électrique calculée ainsi pour la production d'hydrogène décrite par la figure 5.16.

Tableau 5.8 : Puissance électrique théorique d'une pile à combustible sous les conditions décrites ci-dessus.

<i>Température [°C]</i>	<i>Conversion [%]</i>	<i>Q_{H2} [ml(STP) · min⁻¹]</i>	<i>F_{H2} [mmole · s⁻¹]</i>	<i>P_{el} [W]</i>
275	99.0	172.6	0.120	14.6
275	96.6	239.2	0.167	20.3
275	94.3	294.4	0.204	24.8

Cette puissance maximale de 24.8 W (tableau 5.8) est à mettre en relation avec le volume du réacteur afin de situer cette puissance qui est assez faible en elle-même. Le volume des canaux

pour produire l'hydrogène nécessaire pour fournir cette puissance est de 2 ml, ainsi une puissance spécifique de $12.4 \text{ W/ml}_{\text{canaux}}$ peut être assurée par ce réacteur (réacteur K1 à un passage, paragraphe 3.4.3). En tenant compte du volume total des plaques (support + canaux), une puissance spécifique de $3.1 \text{ W/ml}_{\text{total}}$ est possible.

Cette dernière puissance spécifique est plus parlante, ainsi avec un volume total de 1 litre, une puissance de 3100 W est atteignable. Il faut bien sûr tenir encore compte du volume du corps du réacteur et des connexions. Malheureusement, selon nos partenaires du FZK, un tel volume de 1 litre de plaques microstructurées n'est pas réalisable techniquement pour l'instant. De plus, le réacteur K1 utilisé ici est chauffé électriquement, il faudrait ainsi également tenir compte du volume nécessaire à la réaction d'oxydation totale du méthanol pour définir la puissance spécifique. Une approximation en sens est présentée au paragraphe 7.5.

5.4.4 Influence du rapport Eau / Méthanol

Le bénéfice tiré de la conduite de réaction avec un excès d'eau est très intéressant, la stabilité du catalyseur est garantie par l'absence de formation de coke [48], la sélectivité pour le CO_2 est restée haute (paragraphe 5.4.1.2) et, dans une certaine mesure, la conversion du méthanol est augmentée car l'ordre partiel de l'eau dans l'expression cinétique est positif et vaut 0.1 dans notre cas [43, 85, 89].

Les mesures suivantes confirment l'apport d'un excès d'eau sur la sélectivité pour le CO_2 . Pour différents rapports eau/méthanol (1.0, 1.25 et 1.5), et différents temps de séjour, la sélectivité a été déterminée. Le choix des temps de passage modifiés et de la température (275°C) s'est fait afin d'assurer un taux de conversion supérieur à 99.5 % pour chaque mesure afin de pouvoir comparer les sélectivités entre elles.

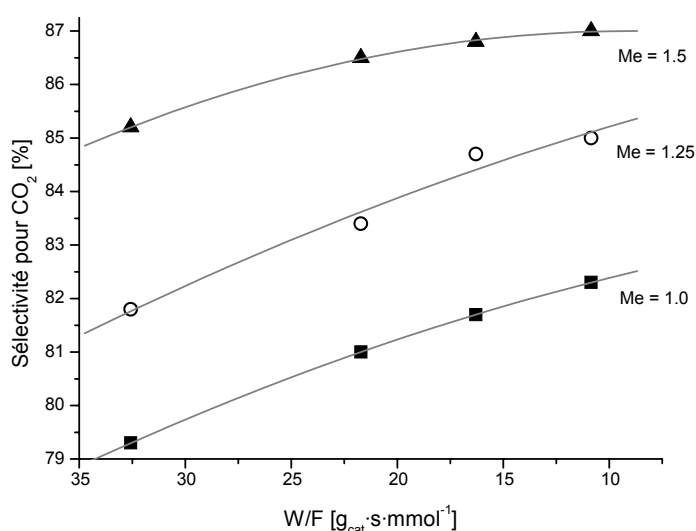


Figure 5.17 : Influence du rapport eau/méthanol sur la sélectivité pour le CO_2 , taux de conversion supérieur à 99.5 %. Conditions réactionnelles : K1, 25 plaques, $475 \text{ mg}_{\text{cat}}$, température : 275°C .

L'influence de l'excès d'eau sur la sélectivité est ici clairement mise en évidence. L'augmentation de la concentration d'eau déplace l'équilibre de la réaction de water gas shift en faveur de la formation de CO_2 et H_2 au détriment du monoxyde de carbone. Ainsi un excès d'eau de 1.25 et 1.50 permettent d'augmenter la sélectivité en moyenne de 2.7 et 5.4 %, respectivement, par rapport à la quantité stoechiométrique. Nous avons d'ailleurs montré théoriquement cet effet (figure 5.13).

L'ordre partiel de l'eau dans notre modèle cinétique vaut 0.1 (paragraphe 5.1.1.4). L'influence de ce réactif sur la vitesse de réaction est donc faible, cependant il permet d'augmenter la conversion du méthanol, comme le montre la figure suivante.

A l'aide de notre simulation de la cinétique, le rapport eau/méthanol a été varié entre 1.0 et 2.0 tout en gardant le temps de passage modifié constant ($5.44 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$ pour une température de 275°C , rapport inerte/méthanol $M_i = 0.45$).

La figure 5.18 montre que la conversion augmente lorsque la rapport Me passe de 1.0 à 1.36. A ce rapport, l'augmentation de la conversion est maximale et vaut 0.65 %. En continuant à augmenter le rapport eau/méthanol, la conversion diminue car l'augmentation de Me se fait au détriment de la concentration en méthanol dont l'ordre partiel dans l'expression cinétique est de 0.7.

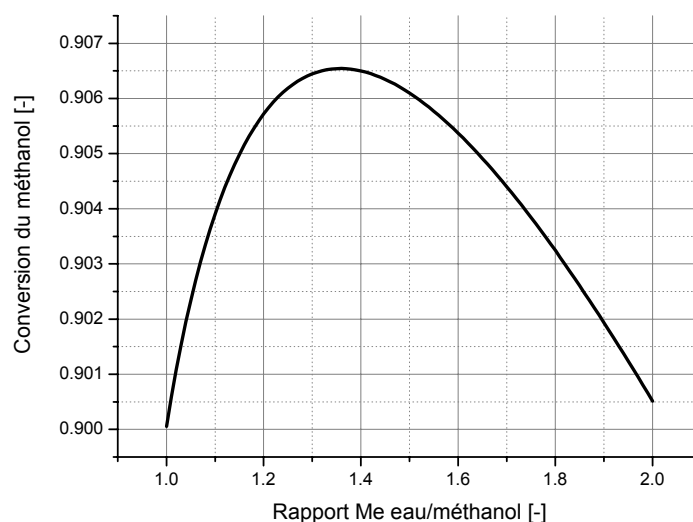


Figure 5.18 : Influence du rapport eau/méthanol sur la conversion.

Simulation selon l'équation cinétique du paragraphe 5.1.1.4.

Température : 275°C , M_i : 0.45, temps de passage modifié : $5.44 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$.

Cette augmentation du rapport Me au détriment de la concentration en méthanol est dû au fait que nous travaillons avec une atmosphère très concentrée en réactifs. En effet, avec une fraction molaire de 45.3 % en eau et 37.7 % en méthanol (17.0 % d'inerte) il est difficile d'augmenter la

fraction molaire d'eau sans diminuer celle de méthanol (la fraction d'inerte reste constante étant utilisée comme standard interne).

Il est donc possible d'augmenter la conversion du méthanol en augmentant le rapport eau/méthanol. Un maximum correspondant à une augmentation de la conversion de 0.65 % est obtenu pour un rapport Me de 1.36. notons encore que ce rapport Me, donnant l'augmentation maximum de la conversion, ne dépend pas de la température.

L'énergie à mettre en œuvre pour vaporiser l'excès d'eau doit être prise en compte lors de l'établissement du bilan énergétique du système. Il faut mettre en balance le coût énergétique nécessaire à la vaporisation de l'excès d'eau, la production supplémentaire d'hydrogène due à l'augmentation de la conversion et enfin les coûts engendrés par le traitement du monoxyde de carbone supplémentaire produit si la réaction est conduite sans cet excès. Le paragraphe suivant évalue les coûts énergétiques des deux premières contributions décrites ci-dessus.

5.4.5 Coût énergétique du rapport eau/méthanol

Afin de quantifier le surcoût dû à un excès d'eau lors de la réaction de steam reforming du méthanol, l'énergie de vaporisation a été évaluée comme suit. En faisant l'hypothèse qu'une mole par minute d'hydrogène alimentant une pile à combustible de type PEMFC fournit une puissance de $2000 \text{ W}_{\text{électrique}}$, que la conversion du méthanol lors du steam reforming soit de 90 % et que la sélectivité pour le CO_2 de 100 %, il faut alors vaporiser $0.37 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ de méthanol et la quantité correspondante d'eau pour produire cet hydrogène. L'enthalpie de vaporisation du méthanol est de $35.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle de l'eau de $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [81].

Le tableau 5.9 donne le résultat de calcul pour trois rapports eau/méthanol différents, la figure 5.19 présente, sous forme graphique, la puissance de vaporisation supplémentaire par rapport à un rapport Me de 1.0, la production supplémentaire d'hydrogène en fonction du rapport Me ainsi que la différence entre les deux.

Tableau 5.9 : Puissance nécessaire pour la vaporisation du méthanol et de l'eau en fonction du rapport eau/méthanol.

<i>Rapport eau/ méthanol</i>	<i>Puissance de vaporisation</i>	<i>Puissance gagnée par la production d'hydrogène supplémentaire</i>	<i>Différence</i>
1.0	468.0 W	0	
1.2	518.2 W	12.6 W	+37.6 W
1.36	558.4 W	14.4 W	+76.0 W

Ce calcul nous apprend que le processus de vaporisation demande une puissance importante en regard de la puissance électrique fournie par l'hydrogène produit (environ 25 %). Ce pourcentage est en réalité supérieur car il n'a pas été tenu compte ici de l'énergie nécessaire pour chauffer les produits de la température ambiante à la température d'ébullition ni de l'énergie pour les amener à la température de réaction.

Le surcoût énergétique nécessaire à l'évaporation de l'excès d'eau avec un rapport $Me = 1.2$ est de 10.7 % alors qu'avec un rapport $Me = 1.36$ il est de 19.3 %. L'évaporation de l'eau supplémentaire est donc un processus coûteux en énergie. De plus, la puissance électrique due à la production supplémentaire d'hydrogène est faible vis-à-vis du coût de l'évaporation comme le montre la figure 5.19. Pour la production supplémentaire maximale d'hydrogène (obtenue pour un rapport Me de 1.36) le rapport entre puissance de vaporisation supplémentaire et puissance électrique supplémentaire est de 6.3

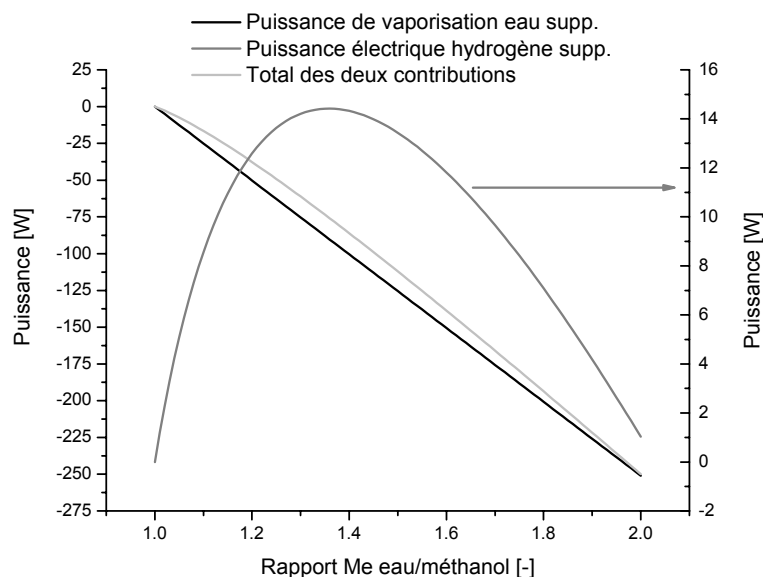


Figure 5.19 : Bilan énergétique de l'utilisation d'un rapport Me différent de 1.0. Comparaison entre la puissance de vaporisation supplémentaire (par rapport à un Me de 1.0) et l'augmentation de la production d'hydrogène (sous forme de puissance électrique) en fonction du rapport Me .

Un rapport Me de 1.2 a été choisi par la suite car c'est un bon compromis entre le coût de l'évaporation (+10.7 %) et l'augmentation de la conversion qui représente, pour ce rapport Me de 1.2, 87.2 % de l'augmentation maximale. C'est également ce rapport qui a été choisi par de nombreux auteurs [43, 50, 85].

5.4.6 Désactivation du catalyseur à haute température

Afin d'augmenter la production d'hydrogène, l'activité du catalyseur a été testée à plus haute température afin d'accroître la vitesse de réaction. Cependant, comme mentionné au paragraphe 2.2.6, la température est responsable de la désactivation de ce genre de catalyseur à base de cuivre. Afin de caractériser cette dernière, des expériences de longues durées à 300 °C, 315 °C et 330 °C ont été menées. La mesure de la désactivation à 200 °C n'a pas été réalisée car le temps nécessaire pour observer une perte importante de la conversion n'est pas raisonnable.

5.4.6.1 Partie expérimentale

La réaction de steam reforming dans le réacteur K1 à un passage a été réalisée à des températures supérieures à 300 °C dans les conditions de réaction habituelles, c'est-à-dire avec un excès d'eau de $Me = 1.2$ et rapport Mi de 0.45. Le nombre de plaques microstructurées, donc la masse de catalyseur, a été choisi, à l'aide de notre modèle cinétique, de telle sorte que le taux de conversion initial soit proche de 90 %. Ainsi pour la température de 300 °C, c'est 10 plaques microstructurées avec au total 190 mg de catalyseur qui ont été employées. A 315 °C, 98 mg de catalyseur (sur 5 plaques) et à 330 °C, 76 mg de catalyseur (4 plaques).

La réaction est démarrée à la température étudiée et après 30 minutes la conversion et la sélectivité pour le CO_2 sont déterminées. La réaction est poursuivie pendant 8 heures puis stoppée (ainsi que le chauffage du réacteur) pour la nuit et ainsi de suite jusqu'à ce que 100 heures de réaction à la température de 300 °C soient réalisées.

5.4.6.2 Traitement des résultats

A cause de la cinétique particulière de la réaction de steam reforming, il n'est pas correct de travailler avec le taux de conversion pour déterminer une cinétique de désactivation. Ainsi pour chaque conversion mesurée, nous calculons, à l'aide de notre modèle cinétique, le temps de passage modifié nécessaire pour atteindre cette conversion. L'activité au temps t est ensuite définie par l'équation 5.35.

$$a(t) = \frac{\left[\frac{W}{F} \right]_t}{\left[\frac{W}{F} \right]_{t=0}} \quad (5.35)$$

Sur la figure 5.20, nous avons regroupé pour l'expérience à 300 °C, l'activité (comme définie ci-dessus), la conversion ainsi que la sélectivité pour le dioxyde de carbone en fonction du temps.

Comme le montre cette figure 5.20, la sélectivité pour le CO_2 reste constante en fonction du temps alors que la conversion et l'activité baissent. Ceci est positif car cela signifie qu'il est possible, malgré la désactivation du catalyseur, de garder une sélectivité pour le CO_2 constante.

Cette sélectivité pour le CO_2 a été mesurée exceptionnellement avec le spectromètre de masse car le détecteur d'oxydes de carbone était indisponible. Avec le spectromètre de masse, la fraction molaire de monoxyde de carbone est surévaluée car il y a une contribution du dioxyde de carbone. Ainsi ce n'est pas la valeur absolue de la sélectivité pour le CO_2 qui est indiquée ici, néanmoins cette mesure au spectromètre de masse permet de voir si la sélectivité augmente ou diminue. Dans le cas présent, et comme mentionné plus haut, elle reste constante malgré la désactivation du catalyseur.

Pratiquement, comme l'activité du catalyseur diminue avec le temps, il serait nécessaire d'augmenter la température de réaction afin de maintenir une production d'hydrogène constante. Cette augmentation de la température déplacerait l'équilibre de la réaction de water-gas shift vers une plus grande production de monoxyde de carbone, augmentant ainsi le coût du traitement des gaz produits avant d'être envoyés en direction de la pile à combustible.

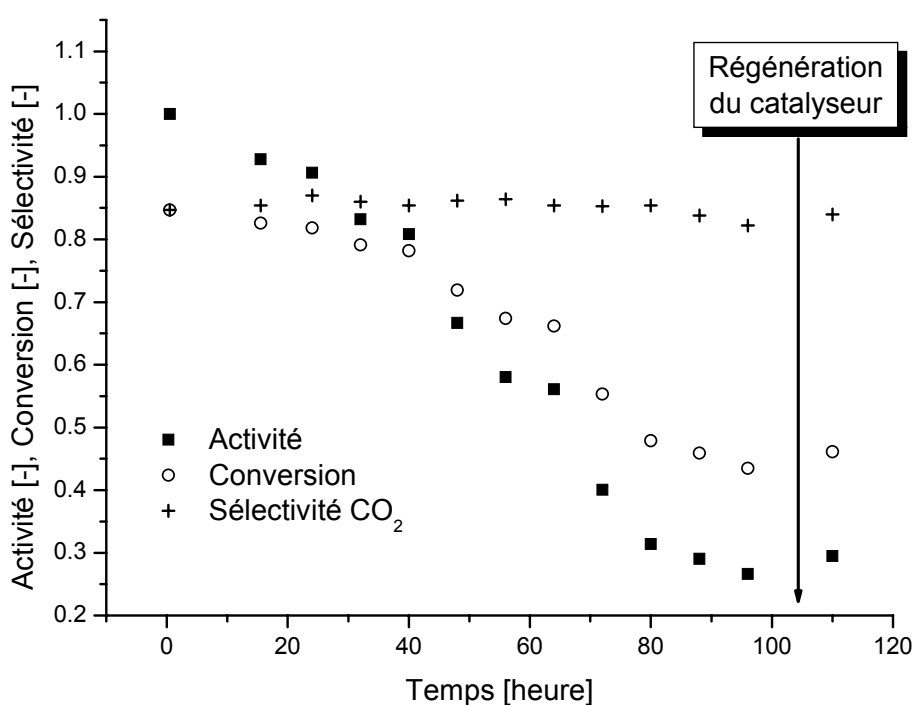


Figure 5.20 : Désactivation du catalyseur à 300 °C. Activité, conversion et sélectivité en fonction du temps de réaction. Conditions expérimentales : K1, 10 plaques, 190 mg_{cat} , Me : 1.2, Mi : 0.45. Flux total : 227 $\text{ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$.

Après 100 heures de réaction, la conversion a chuté de 85 % à 43 %, alors que l'activité a diminué de 1 (par définition) à 0.25, soit une perte de 75 % de l'activité du catalyseur.

Afin de voir si ce processus est réversible, le catalyseur a été régénéré (1 heure sous 10 % O_2 et 1 heure sous 10 % H_2 à 300 °C, solde à 150 $\text{ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$: argon). Comme le montre la figure

5.20, il n'est pas possible de retrouver l'activité initiale du catalyseur, ni même une activité intermédiaire. Avec une conversion qui passe de 43.5 % à 46.1 % alors que l'activité passe elle de 0.266 à 0.295, l'effet de la réactivation est faible. Ceci permet d'exclure une désactivation par dépôt de carbone car il devrait être possible, dans ce cas, de retrouver une bonne partie de l'activité après la régénération ; de plus, le fait que la sélectivité ne baisse pas confirme cette hypothèse. Cette stabilité de la sélectivité plaide plutôt pour une simple diminution de la surface active comme mécanisme de désactivation. D'ailleurs le sintering des particules de cuivre est un phénomène bien connu, voir le paragraphe 2.2.6.1.

Les mêmes expériences ont été faites à des températures de 315 °C et 330 °C donnant des résultats similaires mais montrant une désactivation plus rapide avec l'augmentation de la température.

Il est possible d'établir un modèle cinétique de désactivation en supposant une baisse exponentielle de l'activité avec le temps (équation 5.36). Cela semble raisonnable car la plupart des phénomènes naturels sont de nature exponentielle.

$$a(t) = \exp(-k_T^D \cdot t) \quad (5.36)$$

En calculant la meilleure constante de vitesse pour chaque température en fonction des données expérimentales, les valeurs suivantes sont obtenues (tableau 5.10).

Tableau 5.10 : Constantes de vitesse pour la désactivation du catalyseur.

Température [°C]	300	315	330
Constante de vitesse [h ⁻¹]	1.04 · 10 ⁻²	1.39 · 10 ⁻²	1.64 · 10 ⁻²

A partir de ces trois constantes de vitesse il est possible de calculer une énergie d'activation pour ce processus de désactivation selon l'équation 5.37.

$$k^D = k_0^D \exp\left(\frac{-E_a^D}{RT}\right) \quad (5.37)$$

En utilisant la méthode d'Arrhenius, une énergie d'activation de 43.4 kJ · mol⁻¹ est déterminée.

La figure 5.21 montre les points expérimentaux de l'activité en fonction du temps de réaction pour les trois températures étudiées. Les lignes pleines indiquent les valeurs prévues par le modèle de désactivation établi ci-dessus.

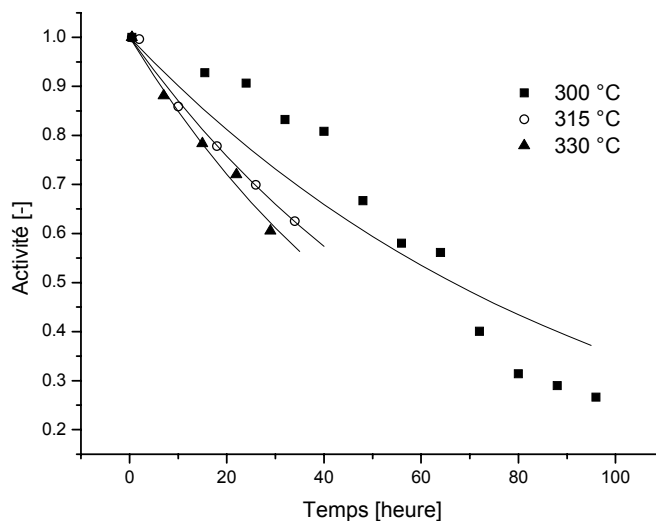


Figure 5.21 : Activité en fonction du temps pour trois températures. Les lignes représentent une désactivation exponentielle selon l'équation 5.36.

Les deux expériences menées à 315 °C et 330 °C sont bien prédites par le modèle. L'expérience à 300 °C est moins bonne en ce sens car les points expérimentaux sont, au début de la réaction, supérieurs au modèle et après 70 heures, inférieurs à la prédiction. Il semble important de reporter ici que la réaction a dû être interrompue car le réservoir d'alimentation en méthanol était vide. Il s'est peut-être déroulé 30 minutes pendant lesquelles l'alimentation du réacteur n'était constituée que d'eau. En effet, pendant ces 60 premières heures d'opération un litre de méthanol (liquide) a été évaporé pour permettre la réaction. L'influence exacte sur l'activité du catalyseur de cet incident est difficile à évaluer. Il paraît raisonnable d'expliquer une partie de ce comportement en deux phases (avant 60 heures et après 70 heures d'opération) de l'activité du catalyseur par cet événement.

L'exploitation de ce modèle de désactivation est délicate. En effet, comme il n'a pas été raisonnable, pour des questions de temps, d'effectuer ces mesures à basse température, il ne nous a pas paru correct d'utiliser ce modèle pour évaluer le temps de vie de ce catalyseur à des températures comprises entre 200 °C et 300 °C. La seule conclusion, triviale, qu'il est possible de tirer c'est que la température de travail maximale dépendra fortement de la durée de vie envisagée pour le catalyseur.

5.5 Variation de la fraction catalytique

5.5.1 Définitions

Les réacteurs microstructurés présentent, par définition, une masse de catalyseur faible par rapport au volume total du réacteur car, premièrement, le catalyseur est sous forme de fine

couche (quelques micromètres) et deuxièmement, le volume de support, au travers des parois nécessaire à l'échange de chaleur, est important. Nous proposons de quantifier le rapport entre la masse de catalyseur et le volume du réacteur en général de deux manières. Elles sont illustrées sur la figure 5.22 qui prend exemple d'une plaque de type 3 (paragraphe 3.2.1) vue par la tranche (la figure 4.6 présente une photo de la tranche d'une plaque et du catalyseur qui est déposé dans les canaux).

La première définition (illustrée par la figure 5.22 a)) représente la masse de catalyseur divisée par le volume des canaux sans catalyseur (équation 5.38). La section prise en compte dans le calcul du volume est grisée sur la figure 5.22 a).

$$f_1 = \frac{\text{Masse de catalyseur}}{\text{hauteur}_{\text{canaux}} \cdot \text{largeur}_{\text{canaux}} \cdot \text{longueur}_{\text{canaux}}} \quad (5.38)$$

et est exprimée en

$$\left[\frac{\text{mg}}{\text{ml}_{\text{volume libre}}} \right] \quad (5.39)$$

La deuxième définition, illustrée par la figure 5.22 b) tient compte du volume du support ainsi que du volume des canaux (sans catalyseur). La somme de ces deux volumes est appelé volume total de la plaque et correspond au volume obtenu en multipliant l'épaisseur de la plaque par sa longueur et sa largeur.

Dans la figure 5.22 b), la section prise en compte pour le calcul de cette deuxième fraction est grisée. Il est possible de voir que le volume de la partie métallique représente 67 % de la partie grisée alors que le canal représente les 33 % restants.

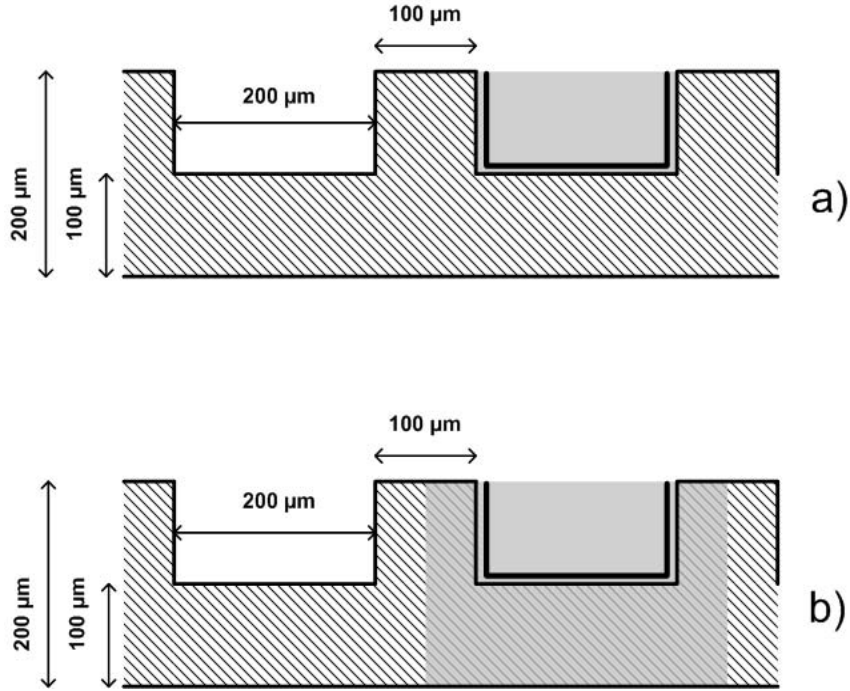


Figure 5.22 : Représentation schématique de la tranche d'une plaque microstructurée. Illustration des deux définitions du rapport entre la masse de catalyseur et le volume du réacteur en général.

Ainsi la définition de cette deuxième fraction est :

$$f_2 = \frac{\text{Masse de catalyseur}}{\text{hauteur}_{\text{plaque}} \cdot (\text{largeur}_{\text{canal}} + \text{espace}_{\text{intercanal}}) \cdot \text{longueur}_{\text{canal}}} \quad (5.40)$$

et exprimée en :

$$\left[\frac{\text{mg}}{\text{ml}_{\text{volume du réacteur}}} \right] \quad (5.41)$$

Cette fraction f_2 est utile car elle permet de dimensionner le réacteur puisqu'elle tient compte du volume total (volume libre + volume du support).

Les plaques de type 3 sont spéciales dans le sens où les canaux ne recouvrent pas toute la plaque (figure 3.2 gauche). Les parties sans canaux, de chaque côté de la plaque, modifient la répartition entre le volume des canaux vides et celui du volume total de la plaque.

En tenant compte de ces bords, les canaux occupent 25 % du volume de la plaque alors que le support en occupe 75 % au lieu de 33 % et 67 % en l'absence de ces bords.

Pour les raisons expliquées dans l'introduction de ce paragraphe, ces deux fractions f_1 et f_2 sont faibles dans le cas de réacteurs microstructurés. Afin d'augmenter ces dernières, différentes combinaisons catalyseur/réacteur ont été mises en œuvre. Il s'agit en premier lieu des fibres métalliques comme support structuré du catalyseur (présentées au paragraphe 3.2.2) et en deuxième lieu du micro lit fixe (présenté au paragraphe 3.2.3).

Le paragraphe suivant présente les fractions f_1 et f_2 possibles dans ces différents systèmes.

5.5.2 Fraction catalytique des différentes solutions proposées

La figure suivante illustre les deux fractions pour les plaques microstructurées de type 3, les fibres métalliques (paragraphe 3.2.2) et les plaques à piliers ou micro lit fixe (paragraphe 3.2.3).

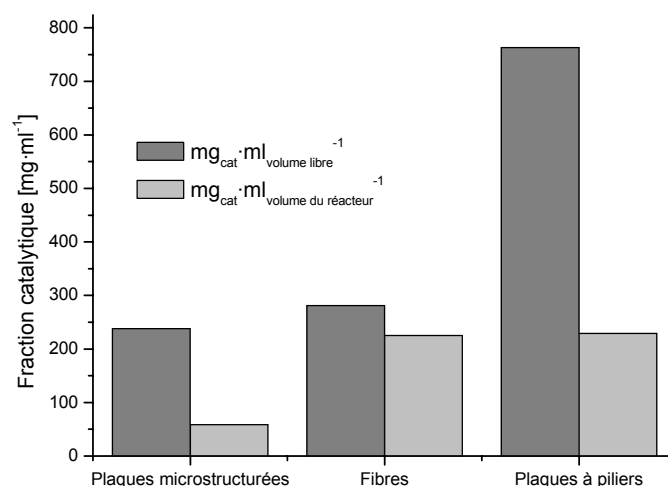


Figure 5.23 : Comparaison entre les fractions vides f_1 et f_2 exprimées en mg de catalyseur par millilitre de volume libre ou volume du réacteur pour les trois types de supports.
Porosité des plaques microstructurées : 0.75, fibres métalliques : 0.20, plaques à piliers : 0.70.

Les plaques microstructurées ont les plus faibles fractions catalytiques (f_1 et f_2) pour deux raisons : la formation d'une fine couche, par rapport au volume libre, conduit à une faible valeur de la fraction f_1 d'une part et d'autre part la présence des canaux induit un volume de support important et cela se traduit par une faible fraction par rapport au volume du réacteur (fraction f_2). Cependant ces deux spécificités sont indispensables pour pouvoir profiter des avantages exclusifs des microstructures.

En passant des plaques microstructurées aux fibres métalliques, il est possible d'augmenter la fraction f_2 (par rapport au volume du réacteur) car ces supports ont une porosité d'environ 20 %. Elles sont donc constituées principalement de vide bien que d'aspect extérieur elles aient l'air denses. Une photographie au microscope électronique est proposée à la figure suivante (figure 5.24) illustrant cette porosité.

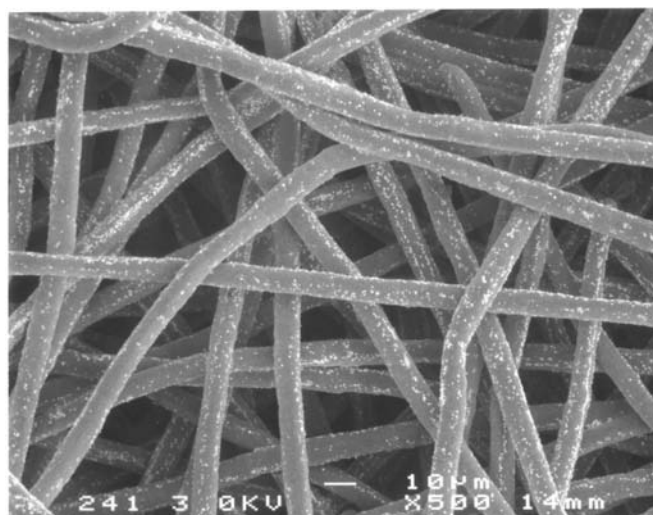


Figure 5.24 : Image au microscope électronique des fibres métalliques employées comme support du catalyseur pour le steam reforming du méthanol.

Comme le montre la figure 5.23, la fraction f_2 (par rapport au volume du réacteur) est identique dans le cas des fibres et des plaques à piliers. C'est finalement cette fraction qui est importante pour le dimensionnement d'un réacteur. Ces deux solutions (fibres et plaques à piliers) permettent ainsi de diminuer la taille de la partie réactionnelle d'un facteur 3.8 par rapport aux plaques microstructurées.

Il reste à déterminer dans quelle mesure cette augmentation de la fraction catalytique a une influence sur la performance. Pour ce faire la production d'hydrogène a été estimée à partir de mesures de la conversion du méthanol, pour différentes températures et différents flux et ce pour chaque système (fibres et plaques à piliers), puis comparée avec les résultats provenant de notre modèle cinétique établi pour la réaction de steam reforming sur le catalyseur G66-MR déposé dans des microcanaux.

5.5.3 Fibres métalliques

Le catalyseur pris dans les fibres métalliques, selon la préparation décrite au paragraphe 3.3.2, a été oxydé 30 minutes dans O_2 10.0 % (solde argon, débit total de $150 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$) puis réduit dans H_2 10.0 % (solde argon, débit total de $150 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$). La production d'hydrogène lors de la réaction de steam reforming a été ensuite déterminée à la température de 225°C pour un excès d'eau M_e de 1.2 et une faible part d'inerte $M_i = 0.45$ à partir de la conversion mesurée à un temps de passage modifié de $25 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$.

Ce réacteur était constitué de plaques de fibres ayant les dimensions 4 cm par 4 cm pour 0.7 mm d'épaisseur. Une plaque portant un thermocouple séparait ces deux plaques afin d'empêcher un mélange radial des flux. Le corps du réacteur était le même que pour les expériences avec les

plaques microstructurées, deux photos sont disponibles à la figure 3.7. Deux charges catalytiques différentes ont été testées : 225 et 307 $\text{mg} \cdot \text{ml}_{\text{volume du réacteur}}^{-1}$.

La production d'hydrogène présentée ici (figure 5.25) est fonction du volume du réacteur, selon la définition de ce volume donnée au paragraphe 5.5.1. Comme le montre cette figure, la production spécifique d'hydrogène est plus élevée dans le cas des fibres métalliques que pour les plaques microstructurées.

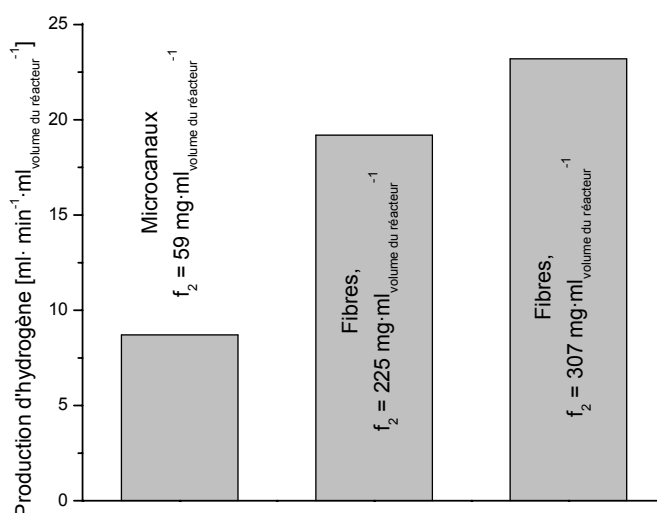


Figure 5.25 : Comparaison de la production d'hydrogène pour le catalyseur déposé dans les fibres métalliques par rapport à la production attendue en réacteur microstructuré.
Conditions expérimentales : W/F de $25 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$, T : $225 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Me : 1.2, Mi : 0.45.

Néanmoins, il nous est apparu que la déposition de catalyseur dans les fibres n'était pas encore optimisée. Nous pensons qu'il existe de nombreux chemins préférentiels car la conversion relative est plus basse pour les fibres que pour les canaux microstructurés. En effet, pour un temps de passage modifié de $25 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$, la conversion simulée dans les microcanaux vaut 85.5 % alors que pour les fibres, la conversion relative mesurée vaut 50.0 % pour la charge catalytique de $225 \text{ mg} \cdot \text{ml}_{\text{volume du réacteur}}^{-1}$ et de 40.0 % pour $307 \text{ mg} \cdot \text{ml}_{\text{volume du réacteur}}^{-1}$. Ces chemins préférentiels seraient créés par le processus de déposition du catalyseur.

Lors de la préparation de ces fibres, (paragraphe 3.3.2), l'évaporation anisotropique du solvant entraîne une concentration supérieure de catalyseur dans les 4 coins de la plaque.

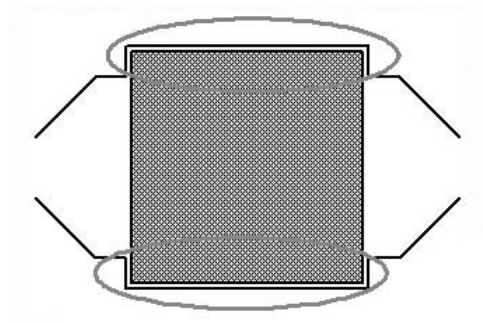


Figure 5.26 : Illustration des zones mortes des fibres dans le réacteur K1.
De plus, les 4 coins donnent lieu à une plus grande concentration de catalyseur, phénomène dû à l'évaporation du solvant entraînant avec lui le catalyseur.

Sur le schéma de la figure 5.26, il est possible de voir les coins des plaques et les bords qui touchent la paroi du corps du réacteur sont mal disposés du point de vue hydrodynamique. C'est justement là (dans les coins) qu'il y a accumulation de catalyseur lors de l'évaporation du solvant au cours de la préparation du catalyseur.

Il y a ainsi plusieurs facteurs qui se conjuguent pour diminuer la masse de catalyseur effectivement disponible pour la réaction.

Au vu de ce qui précède, il est clair qu'il faut améliorer la méthode de déposition du catalyseur afin de s'assurer que le catalyseur est distribué dans les fibres de manière homogène.

Il faut également encore caractériser les capacités de ces fibres en matière de transfert de chaleur. Néanmoins le principe d'accroître la fraction catalytique, afin d'augmenter la performance spécifique, tout en restant dans des systèmes qui ont des dimensions micrométriques est possible.

5.5.4 Plaques à piliers

Nous avons ensuite mis en œuvre les plaques à piliers, comme décrit au paragraphe 3.3.4, afin de constituer un micro lit-fixe, capable de porter la fraction f_1 jusqu'à $750 \text{ mg}_{\text{Scat}} \cdot \text{ml}_{\text{volume libre}}^{-1}$.

La figure 5.27 illustre la disposition du catalyseur à la surface d'une plaque à piliers. Le catalyseur est ici représenté en gris alors que la base de la plaque et le sommet des piliers sont en noir.

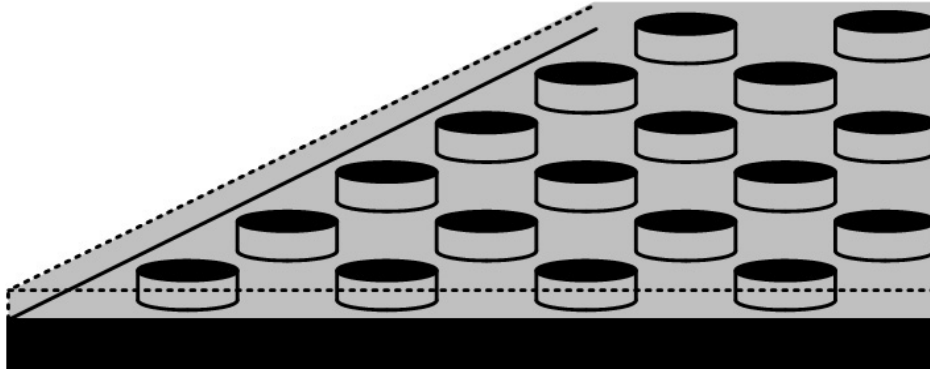


Figure 5.27 : Illustration d'une plaque du micro lit fixe avec le catalyseur (en gris) entre les piliers (en noir). Hauteur des piliers : 200 μm , diamètre : 750 μm .

De même que pour les fibres métalliques, la production d'hydrogène a été déterminée à 225 °C sous les conditions suivantes : $W/F = 25 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$, $\text{Me} = 1.2$, $\text{Mi} = 0.45$.

La figure 5.28 compare cette production avec celle estimée dans le cas d'un réacteur à plaques microstructurées ainsi que pour des fibres métalliques (du paragraphe précédent).

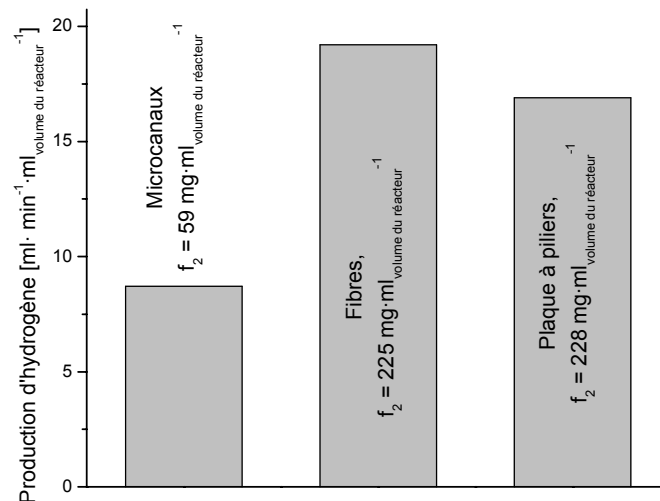


Figure 5.28 : Comparaison de la production spécifique d'hydrogène pour le catalyseur déposé dans les plaques microstructurées, les fibres métalliques et le micro lit-fixe. Conditions expérimentales : K1, 3 plaques avec piliers, 550 mg_{cat} , $\text{Me} : 1.2$, $\text{Mi} : 0.45$.

Le même genre de comportement que pour les fibres métalliques est obtenu, c'est-à-dire une conversion relative plus basse que pour le catalyseur déposé dans les microcanaux semblant indiquer, ici également, l'existence de canaux préférentiels dans le lit catalytique.

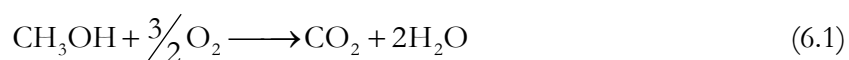
Bien que la masse de catalyseur théorique (densité multipliée par le volume vide) ait été atteinte, le mécanisme qui empêchait le catalyseur de sortir des plaques (2 frites métalliques disposées de manière perpendiculaire aux plaques) n'a pas été totalement efficace. En effet, après ouverture du réacteur nous avons observé qu'une partie du catalyseur se trouvait hors des plaques, diminuant ainsi d'autant la masse de catalyseur à disposition pour les réactifs.

Il n'en demeure pas moins que les deux systèmes présentés permettent d'augmenter la performance spécifique. Les quelques problèmes abordés ci-dessus semblent pouvoir être résolus techniquement.

6 Oxydation totale du méthanol – Résultats & discussion

L'oxydation totale du méthanol est une réaction très exothermique. Elle a été choisie comme source de chaleur pour compenser la demande énergétique de la réaction de steam reforming du méthanol qui est endothermique. Le méthanol nécessaire à cette réaction peut provenir par exemple du méthanol qui n'a pas réagi lors de la réaction de steam reforming.

L'équation chimique de la réaction est la suivante (équation 6.1) :



$$\Delta_{\text{R}}H^{275^\circ\text{C}} = -673 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'air est composé de 21.0 % d'oxygène, c'est la source la plus simple, la plus disponible et la meilleure marché de ce comburant. Le solde est composé de 79.0 % de gaz inerte. En y ajoutant 11.1 % de méthanol, les fractions molaires suivantes sont obtenues :

Tableau 6.1 : Concentration des réactifs pour les expériences d'oxydation totale du méthanol.

<i>Composant</i>	<i>Fraction molaire</i>	<i>Concentration à 25 °C, 1 bar</i>
CH ₃ OH	10.0 %	4.17 mmol · litre ⁻¹
O ₂	18.9 %	7.88 mmol · litre ⁻¹
Azote	71.1 %	29.6 mmol · litre ⁻¹

L'atmosphère ainsi créée permet de fournir à la réaction un léger excès d'oxygène par rapport à la quantité stoechiométrique qui est de 1.5 fois la quantité de méthanol.

Parmi tous les catalyseurs disponibles pour des oxydations totales, deux types de catalyseurs (à base de cuivre et à base de cobalt) ont été testés pour mettre en œuvre cette réaction. Les deux paragraphes qui suivent présentent les résultats obtenus avec chacun d'eux.

6.1 Catalyseur à base de cuivre

Le catalyseur G-66 MR est également actif pour la combustion totale du méthanol. C'est ainsi le premier catalyseur testé car cela permettrait d'utiliser, pour l'oxydation totale, le même catalyseur que pour le steam reforming du méthanol. Ce serait une solution élégante et qui aurait l'avantage de permettre la réalisation d'un réacteur d'un couplage thermique très souple. Les deux réactions pouvant être mises en œuvre dans n'importe lequel des compartiments catalytiques.

L'activité de ce catalyseur a été testée dans le réacteur à un passage (K1). La même procédure de dépôt du catalyseur que décrite au paragraphe 3.3.1 a été mise en œuvre. Du catalyseur G-66 MR, en suspension dans de l'isopropanol, a été déposé sur 25 plaques de type 3 (paragraphe 3.2.1). Ces plaques de type 3 sont prévues pour fonctionner avec le réacteur à un passage. Après calcination à 300 °C pendant 5 heures, la masse de catalyseur déposé sur les plaques s'élevait à 250 mg.

Une fois ces plaques placées dans le corps du réacteur, avec au centre de la pile de plaques le thermocouple permettant de contrôler la température, le catalyseur a été oxydé pendant 30 minutes (10.0 % O₂ dans de l'argon, flux total de 150 ml(STP) · min⁻¹), puis des expériences d'oxydation totale du méthanol ont été conduites à différentes températures en variant le temps de passage modifié W/F. Les fractions molaires des différents composés ont toujours pris les valeurs indiquées dans le tableau 6.1.

La figure suivante montre la conversion du méthanol en fonction du rapport W/F pour différentes températures. Il n'a été détecté à la sortie du réacteur uniquement les produits de la réaction (équation 6.1), c'est-à-dire ni monoxyde de carbone ni hydrogène.

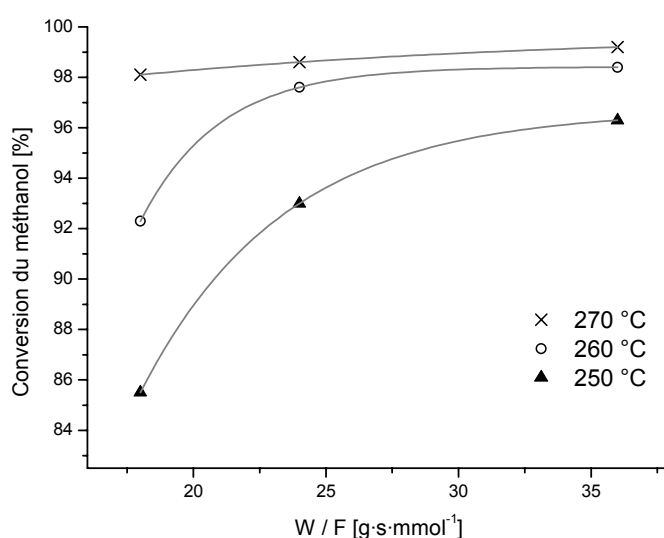


Figure 6.1 : Oxydation totale du méthanol sur le catalyseur G-66 MR en fonction de la température.
Conditions expérimentales : K1, 25 plaques type 3, 250 mg_{cat}, concentrations du tableau 6.1.

Comme le montre cette figure 6.1, la combustion totale est atteinte pour des températures supérieures à 270 °C et ceci pour des temps de passage supérieurs à 25 g · s · mmol⁻¹.

Un taux de conversion du méthanol pour l'oxydation totale de 100 % est ici nécessaire, au contraire de la réaction de steam reforming. En effet, il n'est pas pensable de rejeter du méthanol

non réagi dans l'atmosphère lors d'un fonctionnement embarqué du réacteur de couplage. Comme mentionné dans le chapitre précédent, le méthanol non converti lors de la réaction de steam reforming pourrait très bien être utilisé, après séparation de l'hydrogène dans la pile à combustible, pour alimenter la réaction d'oxydation totale. De plus, une haute activité du catalyseur de l'oxydation totale est nécessaire car cette réaction est susceptible de servir d'étape de nettoyage de tous les gaz qui sortiraient du procédé.

Or, comme mentionné plus haut, cette conversion totale n'est atteinte que vers 275 °C. Cette température n'est pas compatible avec la température requise pour le steam reforming. Plus exactement, selon le paragraphe 5.4.6, pour opérer le réacteur pendant une durée raisonnable de quelques centaines d'heures, une température inférieure à 225 °C est impérative. Ceci est montré par la figure 6.2 où est illustré le fait que la durée de vie du catalyseur de la réaction de steam reforming diminue lorsque la température de travail est augmentée alors que la conversion du méthanol pour la réaction d'oxydation totale diminue lorsque la température diminue.

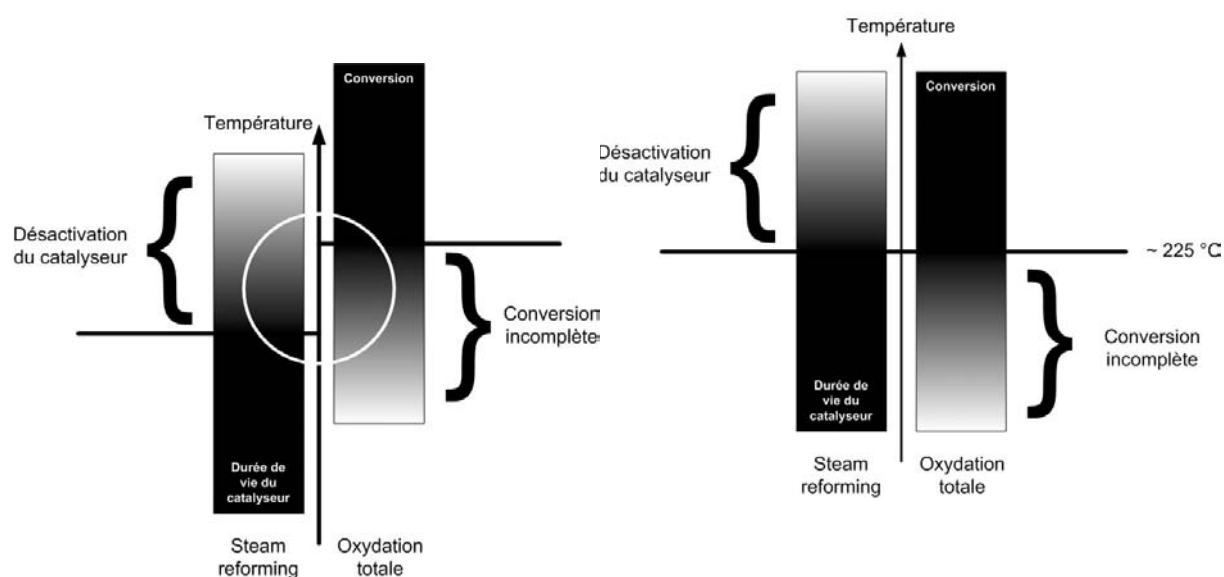


Figure 6.2 : Illustration de la synchronisation nécessaire entre la température maximale pour la réaction de steam reforming et la température minimale pour l'oxydation totale du méthanol. A gauche, cas particulier du catalyseur à base de cuivre. A droite, situation idéale.

Il a fallu ainsi choisir un autre catalyseur permettant de synchroniser ces deux températures : température minimale pour obtenir une conversion complète pour l'oxydation totale et température maximale pour une durée de vie suffisante pour le steam reforming du méthanol. Nous nous sommes ainsi intéressés à un catalyseur au cobalt qui présente une très bonne activité pour l'oxydation du propane [90].

6.2 Catalyseur à base de cobalt

6.2.1 Expériences en lit fixe

L'oxydation totale du méthanol sur un catalyseur d'oxyde de cobalt a été préalablement étudiée sommairement dans un réacteur lit-fixe.

Le catalyseur a été déposé sur des fibres métalliques du même genre que celle décrite au paragraphe 3.2.2 avec une charge de catalyseur de 54 mg d'oxyde de cobalt pour 800 mg de support métallique. Ces fibres ont été coupées en petits morceaux de 1 mm² et un lit fixe a été réalisé ainsi. Un réacteur en quartz, du même type que celui décrit au paragraphe 3.4.1, a été utilisé, la température a été maintenue par des bandes chauffantes entourant le réacteur sur toute sa longueur (20 cm, la zone catalytique faisant 3 cm) et contrôlée par un thermocouple situé au centre du lit catalytique.

Avant d'alimenter le réacteur avec les réactifs, la température était maintenue à 240 °C par les bandes chauffantes. Dès le début de la réaction, avec un débit total de réactifs de 100 ml(STP) · min⁻¹ (concentration du tableau 6.1), la température augmente pour deux raisons : Premièrement la réaction d'oxydation totale est fortement exothermique et deuxièmement l'échange de chaleur est faible avec ce genre de réacteur lit fixe. En baissant le chauffage par les bandes chauffantes une fois la réaction démarrée, il est possible d'arriver à la situation suivante (décrite dans le tableau 6.2) dans laquelle les bandes chauffantes n'apportent plus d'énergie (elles ne sont plus alimentées électriquement) et la chaleur de réaction générée suffit à maintenir la température de réaction.

Tableau 6.2 : Description des paramètres lors du test du catalyseur au cobalt en lit fixe.

<i>Description</i>	<i>Etat</i>
Bandes chauffantes	éteintes
Température paroi extérieure du réacteur / bandes chauffantes	117 °C
Température au centre du lit catalytique	235.7 °C
Conversion du méthanol (réaction d'oxydation totale)	100 %

Comme le montre ce tableau, la température minimale pour obtenir 100 % de conversion lors de l'oxydation totale du méthanol dépend du transfert de chaleur possible avec le réacteur utilisé.

Comme le but est d'utiliser ce catalyseur dans un réacteur microstructuré et que ce dernier est connu pour son excellente capacité d'échange de chaleur, il faut s'attendre à ce que les performances catalytiques, en terme de température minimale de combustion, soient moins bonnes.

Il reste donc maintenant à tester ce catalyseur dans un réacteur microstructuré afin de déterminer si les températures d'oxydation totale et de steam reforming sont compatibles.

6.2.2 Expériences en réacteur microstructuré

Ainsi des expériences d'oxydation totale du méthanol, sur un catalyseur oxyde de cobalt, ont été réalisées dans un réacteur microstructuré. Selon le protocole décrit au paragraphe 3.3.3, les canaux de plaques microstructurées de type 3 ont été remplis avec une solution aqueuse de nitrate de cobalt. Après évaporation de l'eau, cette étape a été répétée. Afin d'assurer une répartition homogène du catalyseur dans les canaux, le sel de cobalt a ensuite été fondu à une température de 120 °C. Lors de cette étape il est possible de voir que le sel de cobalt se liquéfie et que le niveau s'égalise dans les canaux. Le sel est ensuite oxydé à 350 °C. 57 mg d'oxyde cobalt ont ainsi été déposés sur 10 plaques de type 3. Ce catalyseur sur plaques microstructurées a été testé dans le réacteur à un passage (réacteur K1) à différentes températures (entre 230 °C et 260 °C) et différents temps de passage modifié, pour les concentrations du tableau 6.1, c'est-à-dire, en fractions molaires, : 10.0 % méthanol, 18.9 % oxygène et 71.1 % d'azote.

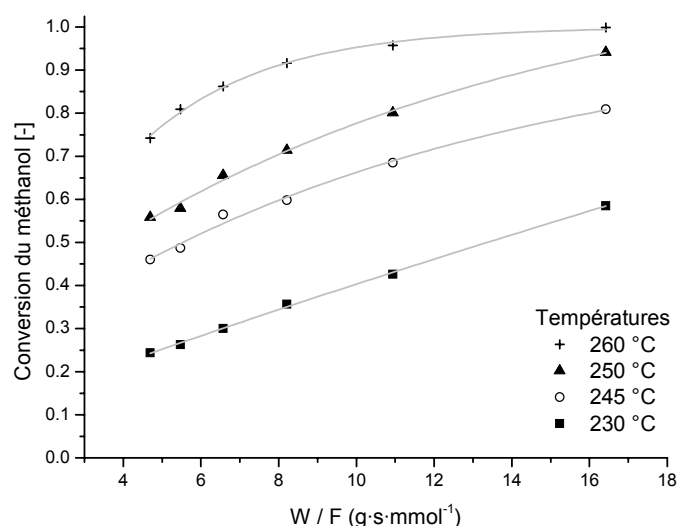


Figure 6.3 : Oxydation totale du méthanol, conversion en fonction du temps de séjour modifié pour différentes températures. Conditions expérimentales : K1, 57 mg oxyde de cobalt, 10 plaques en FeCrAlloy, concentrations du tableau 6.1.

La figure 6.3 montre les courbes de la conversion en fonction du temps de passage modifié obtenues lors de ces expériences en réacteur microstructuré.

La figure suivante (figure 6.4) compare les conversions obtenues avec le catalyseur à base de cuivre (G-66 MR) et les résultats obtenus avec le catalyseur au cobalt.

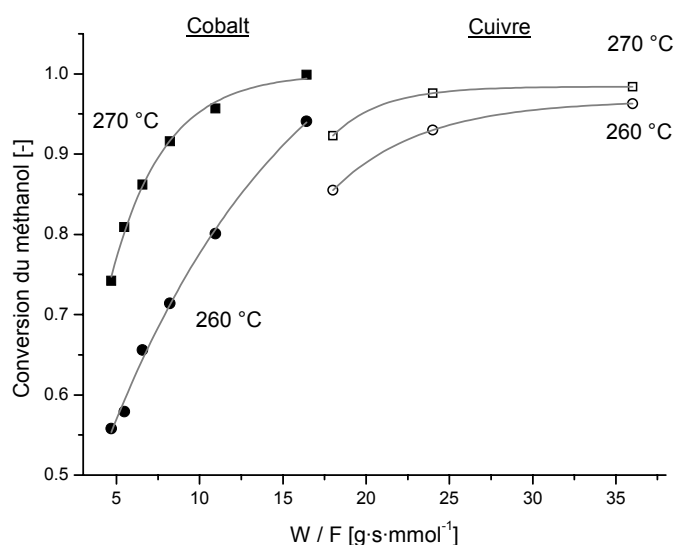


Figure 6.4 : Comparaison de l'activité des deux catalyseurs étudiés (oxyde de cobalt et catalyseur G-66 MR) pour l'oxydation totale du méthanol.

A même temps de passage modifié, le catalyseur à base de cobalt est plus actif que celui à base de cuivre, comme le montre la figure 6.4. Par exemple, à 270 °C une conversion de 91.6 % est atteinte pour un temps de passage modifié de 8.21 g · s · mmol⁻¹ pour le catalyseur au cobalt alors que pour le catalyseur au cuivre une conversion semblable (92.3 %) est atteinte pour un temps de passage modifié de 18 g · s · mmol⁻¹ soit un temps de passage 2.2 plus grand.

Au vu de l'activité de ce catalyseur à base d'oxyde de cobalt, il est maintenant possible de synchroniser les deux températures de réaction (oxydation totale et steam reforming).

Une étude cinétique la réaction d'oxydation totale du méthanol a ensuite été réalisée afin de permettre le dimensionnement du réacteur de couplage.

6.2.3 Analyse cinétique selon la méthode différentielle

Une loi cinétique formelle de la forme suivante a été postulée :

$$-R_{\text{CH}_3\text{OH}} = k [\text{CH}_3\text{OH}]^{n_1} \cdot [\text{O}_2]^{n_2} \quad (6.2)$$

Il n'y a pas mention dans la littérature d'inhibition par les produits de la réaction (CO₂ et H₂O) au contraire de la réaction de steam reforming du méthanol. Ainsi, uniquement les concentrations de réactifs ont été variées lors de la détermination de la cinétique de l'oxydation totale du méthanol.

Cette analyse cinétique a été réalisée avec le réacteur à un passage (réacteur K1). 57 mg d'oxyde de cobalt ont été déposés sur 10 plaques de types 3 selon la procédure décrite au paragraphe

3.3.3. Cette étude a été faite à une température de 200 °C, en variant la fraction molaire de méthanol de 5 à 30 % et celle de l'oxygène de 7.5 à 45 %, le solde étant constitué par de l'argon pour un flux total de 200 ml(STP) · min⁻¹.

L'ordre partiel pour le méthanol a été ensuite déterminé par la méthode différentielle en traçant le logarithme de la vitesse de disparition du méthanol en fonction du logarithme de la concentration de méthanol pour plusieurs concentrations d'oxygène constantes (figure 6.5).

$$\ln(-R_{\text{CH}_3\text{OH}}) = \ln(k \cdot [\text{O}_2]^{n_2}) + n_1 \cdot \ln([\text{CH}_3\text{OH}]) \quad (6.3)$$

La pente n_1 des droites ainsi tracées donne l'ordre partiel pour le méthanol. La figure 6.5 montre ces deux droites.

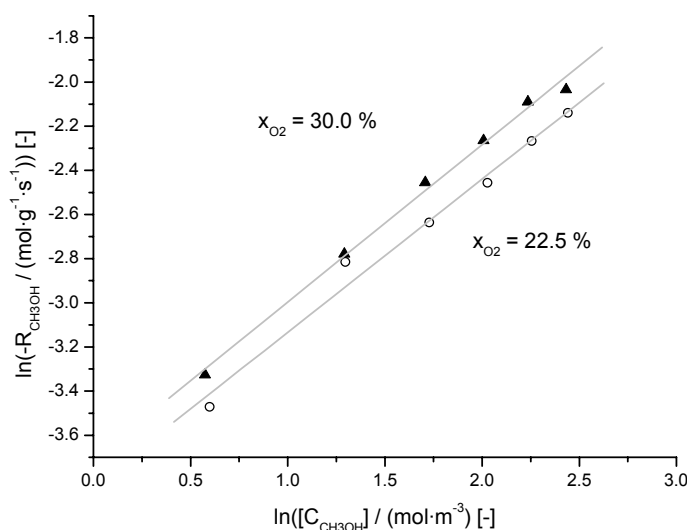


Figure 6.5 : Détermination de l'ordre partiel du méthanol.
 ○ : Fraction molaire d'oxygène : 22.5 %, ▲ : Fraction molaire d'oxygène : 30.0 %.
 Température de réaction : 200 °C, m_{cat} : 57 mg, réacteur K1.

L'ordre partiel pour le méthanol déterminé par selon la méthode différentielle vaut en moyenne 0.67 ± 0.05 .

Nous avons tenté de déterminer l'ordre partiel pour l'oxygène selon la même méthode mais cela n'a pas été réalisable. En effet, la conversion de l'oxygène était toujours trop grande (supérieure à 40 %) et ne permettait plus de supposer que le gradient de concentration d'oxygène dans le réacteur était négligeable. Il aurait été possible de baisser la température afin de faire diminuer cette conversion et retrouver des conditions différentielles, cependant des phénomènes d'allumage du réacteur n'ont pas permis de faire baisser la conversion en diminuant la température du réacteur.

La détermination de cet ordre s'est ainsi faite par intégration de l'équation cinétique sur la base des mesures en régime intégral présentées au paragraphe 6.2.2.

6.2.4 Ordre partiel de l'oxygène en régime intégral

Il est possible d'intégrer l'équation cinétique en exprimant la conversion en fonction du temps de séjour modifié, comme cela a été fait pour la réaction de steam reforming.

Avec ν_2 : coefficient stœchiométrique de l'oxygène dans l'équation 6.1 et Mo, excès d'oxygène, défini comme suit :

$$Mo = \frac{C_{0,O_2}}{\nu_2 \cdot C_{0,CH_3OH}} \quad (6.4)$$

L'équation cinétique formelle devient, en fonction du taux de conversion :

$$-R_{CH_3OH} = k \cdot C_{0,CH_3OH}^{n_1} (1-X)^{n_1} \cdot \nu_2^{n_2} \cdot C_{0,CH_3OH}^{n_2} (Mo-X)^{n_2} \quad (6.5)$$

L'ordre partiel du méthanol n_1 a été déterminé plus haut et vaut 0.67.

Le bilan de masse sur un réacteur tubulaire est décrit par l'équation 6.6

$$\frac{dX}{d(W/F_{0,CH_3OH})} = -R_{CH_3OH} \quad (6.6)$$

Après substitution de l'expression de la cinétique (équation 6.5) dans l'équation du bilan pour un réacteur tubulaire, la relation 6.7 est obtenue.

$$\frac{W}{F_{0,CH_3OH}} = \frac{1}{\nu_2^{n_2} \cdot k} \int_0^X \frac{dX}{C_{0,CH_3OH}^{n_1+n_2} (1-X)^{n_1} \cdot (Mo-X)^{n_2}} \quad (6.7)$$

Il y a maintenant deux inconnues à déterminer dans cette équation, il s'agit de l'ordre partiel pour l'oxygène (n_2) ainsi que la constante de vitesse. Ces deux paramètres ont été estimés, à partir des données présentées à la figure 6.3, afin de d'obtenir le meilleur résultat statistique. Cette optimisation a été réalisée à l'aide du logiciel Berkeley Madonna. Dans un premier temps, seul nous intéresse l'ordre partiel pour l'oxygène. Pour les 4 températures, les ordres partiels de l'oxygène ainsi obtenus sont compris entre 0.6 et 0.7. Ainsi, un ordre identique à celui du méthanol (0.67) a été choisi comme ordre partiel pour l'oxygène.

6.2.5 Constante de vitesse et énergie d'activation

A présent que les deux ordres partiels pour le méthanol et l'oxygène sont connus, il est possible de déterminer, pour chaque température, la valeur de la constante de vitesse. Cette optimisation à un seul paramètre, permet de déterminer les 4 constantes de vitesse du tableau 6.3.

Tableau 6.3 : Valeurs des constantes de vitesse de l'oxydation totale du méthanol sur le catalyseur oxyde de cobalt.

Température [°C]	Constante de vitesse [mmol ^{1/3} · m ⁴ · g ⁻¹ · s ⁻¹]
230	5.45 · 10 ⁻³
245	1.21 · 10 ⁻²
250	1.68 · 10 ⁻²
260	3.18 · 10 ⁻²

Maintenant que tous les paramètres sont connus, il est possible de représenter la conversion du méthanol en fonction du temps de passage modifié. La figure 6.6 présente ces courbes ainsi que les points expérimentaux qui ont servi à établir la constante de vitesse pour chaque température.

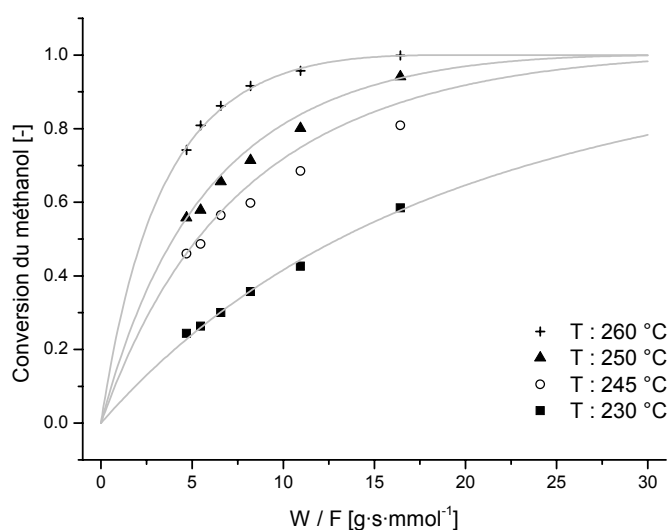


Figure 6.6 : Conversion du méthanol en fonction du temps de séjour.

Les points représentent les données expérimentales tandis que les courbes grisées représentent l'intégration de l'équation cinétique.

Tout le domaine de conversion (entre 20 % et 100 %) est décrit avec une bonne précision par ce modèle cinétique et ce pour les températures comprises entre 230 °C et 260 °C (figure 6.6).

Ce bon résultat entre la conversion théorique, provenant de l'intégration de la cinétique, et la conversion expérimentale permet de valider à posteriori la manière dont nous avons déterminé l'ordre partiel de l'oxygène.

Afin de compléter cette étude, l'énergie d'activation de l'oxydation totale du méthanol catalysée par l'oxyde de cobalt a été calculée selon la méthode d'Arrhénius à l'aide des quatre constantes de vitesse déterminées plus haut (tableau 6.3). A partir de l'expression de la constante de vitesse :

$$k(T) = k_{\infty} \exp\left\{\frac{-E_a}{RT}\right\} \quad (6.8)$$

Il est possible, en passant aux logarithmes, de déterminer l'énergie d'activation en calculant la pente de la droite (logarithme de la constante de vitesse) en fonction de l'inverse de la température.

$$\ln(k(T)) = \ln(k_{\infty}) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6.9)$$

La droite ainsi obtenue est représentée sur la figure 6.7.

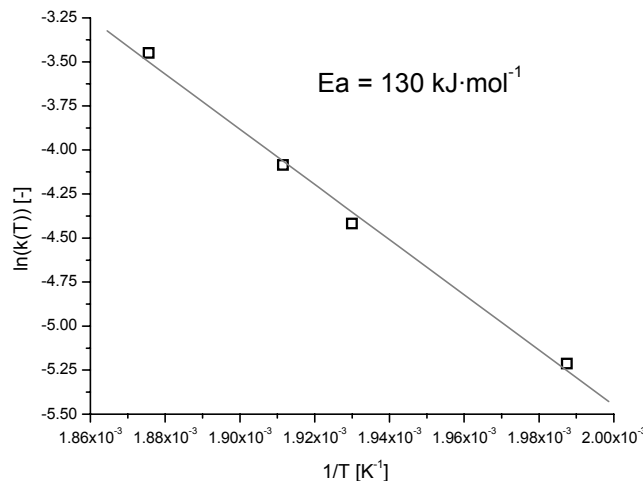


Figure 6.7 : Energie d'activation pour l'oxydation totale du méthanol sur le catalyseur oxyde de cobalt.

L'énergie d'activation ainsi calculée vaut 130 kJ · mol⁻¹.

Le modèle cinétique complet peut maintenant s'écrire comme suit :

$$-R_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{\infty} \cdot \exp\left\{\frac{-130 \cdot 10^3}{RT}\right\} \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^{2/3} [\text{O}_2]^{2/3} \quad (6.10)$$

Avec une constante de vitesse à 230 °C valant : $k_{\text{TOX}}^{230^\circ\text{C}} = 5.45 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}^{-1/3} \cdot \text{m}^4 \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}$.

Avec ce modèle il est maintenant plus aisé de dimensionner le futur réacteur de couplage et de déterminer la masse minimale de catalyseur nécessaire pour obtenir une conversion complète lors de l'oxydation totale.

7 Couplage thermique Steam Reforming / Oxydation Totale – Résultats & discussion

7.1 Introduction

Dans les deux chapitres précédents, la réaction de production d'hydrogène (steam reforming du méthanol) et la réaction de production de chaleur (oxydation totale du méthanol) ont été étudiées. Les températures de réaction étant maintenant compatibles (figure 6.2, droite) et les cinétiques de réaction déterminées, il a été possible de passer à l'étape suivante, l'intégration de ces deux réactions dans une seule structure réactionnelle. Le réacteur de couplage (réacteur K2) décrit au paragraphe 3.4.4 permet de réaliser l'échange de chaleur qui devrait permettre de produire de l'hydrogène de manière autotherme. La figure suivante présente de manière schématique ce couplage.

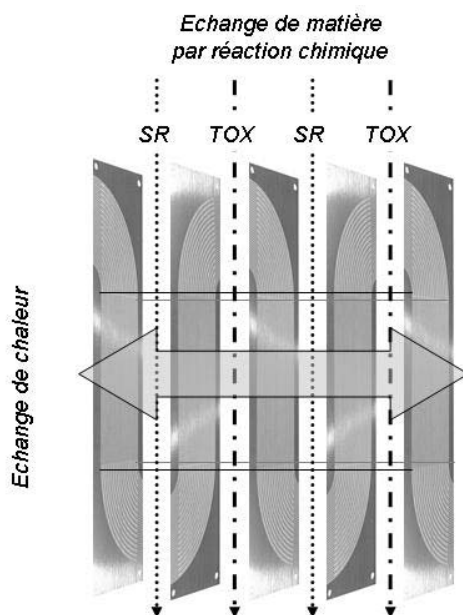


Figure 7.1 : Schéma du couplage thermique entre la réaction de steam reforming du méthanol et l'oxydation totale du méthanol en configuration co-courante.

Comme déjà indiqué, la réaction de steam reforming (SR) est endothermique alors que l'oxydation totale (TOX) est fortement exothermique. Le tableau 7.1 regroupe les enthalpies de réaction en fonction de la température ainsi que le rapport molaire SR/TOX qui assure un couplage thermo-neutre. Pour cette dernière colonne, l'enthalpie de réaction de l'oxydation totale est divisée par l'enthalpie de réaction du steam reforming. Pour obtenir une enthalpie globalement neutre, les deux réactions doivent être complètes (taux de conversion égal à 100 %)

Les enthalpies à la température T sont calculées à partir des expressions des capacités calorifiques en fonction de la température données par Reid et al. [54] selon les équations 2.14 à 2.17.

Tableau 7.1 : Enthalpies de réaction en fonction de la température et rapport entre elles.

Température [$^{\circ}\text{C}$]	$\Delta_R^T H_{\text{SR}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta_R^T H_{\text{TOX}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	Rapport [-]
200	57.6	-673.7	11.7
225	58.6	-673.5	11.5
250	59.5	-673.2	11.3
275	60.4	-673.0	11.1

L'égalité entre les enthalpies est ainsi atteinte lorsque environ 11 moles de méthanol réagissent avec de l'eau pour donner de l'hydrogène (steam reforming) pendant qu'une mole de méthanol est oxydée totalement. Si ce rapport est diminué, l'apport de chaleur par la réaction d'oxydation devient plus important ; ceci se traduira par une augmentation de la température à l'intérieur du réacteur.

Comme proposé au chapitre 5, il est intéressant de travailler avec un taux de conversion de 90 % pour la réaction de steam reforming. De ce fait, la réaction de steam reforming a besoin de moins d'énergie, ainsi le rapport SR/TOX assurant une enthalpie globalement nulle vaut 12.8 pour la température de 225 $^{\circ}\text{C}$ pour une conversion du méthanol de 90 % lors de la réaction de steam reforming.

7.2 Installation pour le couplage

L'installation pour la réalisation du couplage thermique entre le steam reforming et l'oxydation totale est en grande partie réalisée sur la base de l'installation utilisée lors de l'étude du steam reforming. Une section d'alimentation pour la réaction d'oxydation du méthanol a été rajoutée comme le montre la figure 7.2. La colonne à bulles, permettant d'évaporer une quantité connue de méthanol, était thermostatisée à 25 $^{\circ}\text{C}$ et la pression de travail était de 1.1 bar. Le flux de méthanol et d'azote était mélangé avec le flux d'oxygène juste avant le réacteur afin de minimiser les risques d'incidents car les concentrations utilisées pour le méthanol et l'oxygène sont dans le domaine explosif de ce couple. Il était également possible de mesurer les produits de la réaction d'oxydation totale à l'aide du spectromètre de masse au prix d'un branchement différent des connexions.

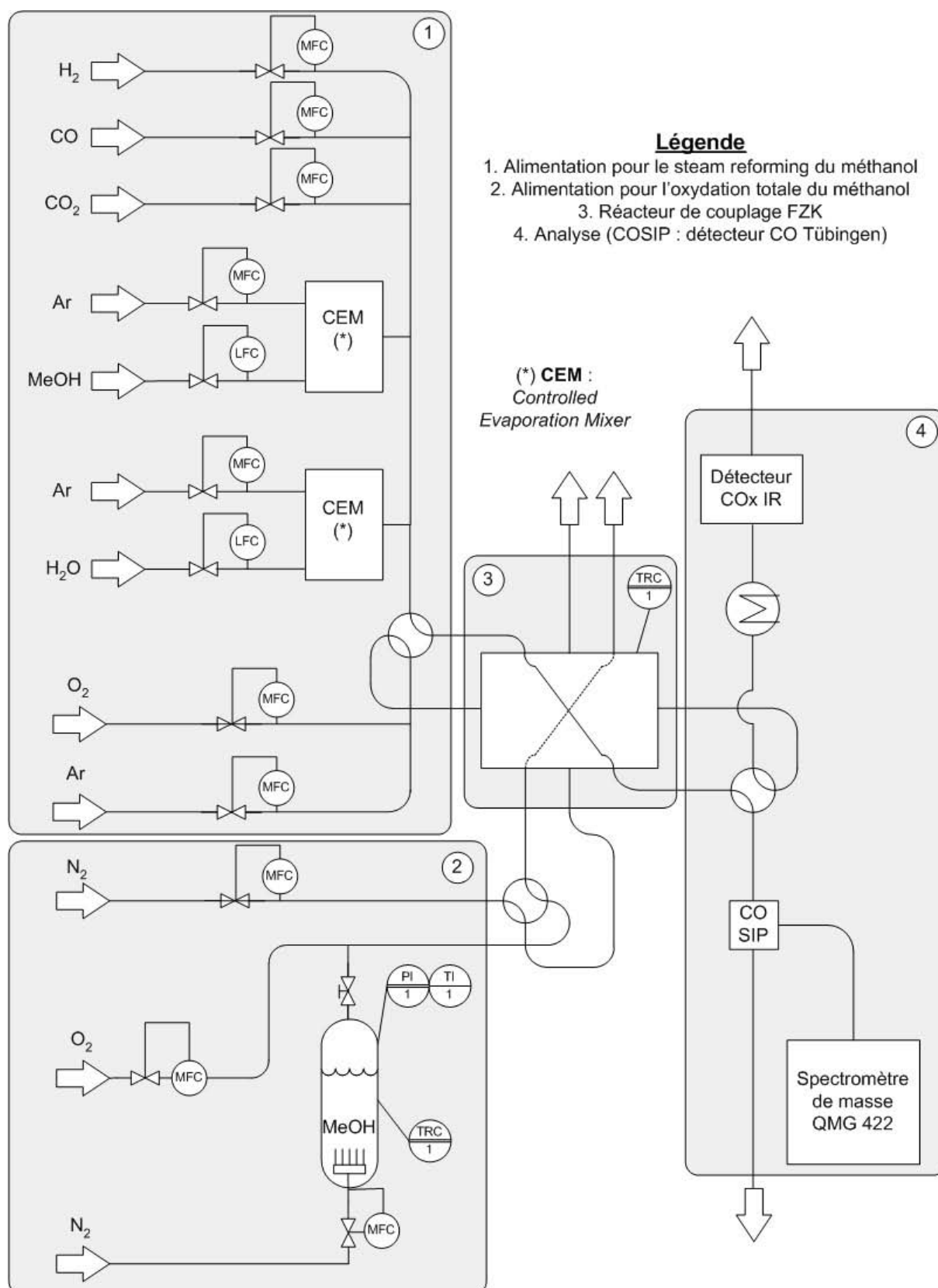


Figure 7.2 : Schéma de l'installation pour la réalisation du couplage thermique entre la réaction de steam reforming du méthanol et l'oxydation totale du méthanol.

7.3 Réacteur de couplage

Le réacteur de couplage est décrit au paragraphe 3.4.4. La figure 3.8 permet de se faire une bonne idée du fonctionnement de cette structure. A l'intérieur de ce réacteur prennent place 40 plaques microstructurées de type 4 (plaques en esse). 20 plaques sont dévolues au steam reforming du méthanol et 20 autres le sont à l'oxydation totale du méthanol. Ces deux types de plaques sont disposés en alternance de manière régulière : SR/TOX/SR/TOX... Au milieu de la pile ainsi constituée se trouve la plaque spéciale pour l'insertion du thermocouple. Un joint en graphite permet ici également d'assurer l'étanchéité de l'ensemble.

7.3.1 Etanchéité des deux passages

Les plaques microstructurées sont simplement posées les unes sur les autres en alternance, steam reforming – oxydation totale. Le couvercle permet de presser les plaques et d'assurer la fermeture des canaux. L'étanchéité des deux passages a été vérifiée, cela est particulièrement important puisque d'un côté de l'hydrogène est produit, alors que de l'autre de l'oxygène (en léger excès) est consommé et que le mélange de ces gaz peut être explosif.

En pressurant un des passages à différentes valeurs, nous avons remarqué la présence d'un flux de gaz dans l'autre passage et ceci à partir de surpressions supérieures à 2 bars.

Pour une différence de pression inférieure à 2 bars, il n'a pas été observé de mélange des flux entre les deux passages pour autant que un des deux flux ne soit pas nul. Ceci a été montré à l'aide d'un traceur (argon dans hélium) dont le signal au spectromètre de masse est resté nul dans le second passage en présence d'un flux d'hélium dans ce dernier. Ces expériences ont été faites à température ambiante. A 250 °C, le débit des flux des différents passages a été mesuré et trouvé égal au flux nominal, une mesure au spectromètre de masse a permis d'exclure tout mélange entre les flux.

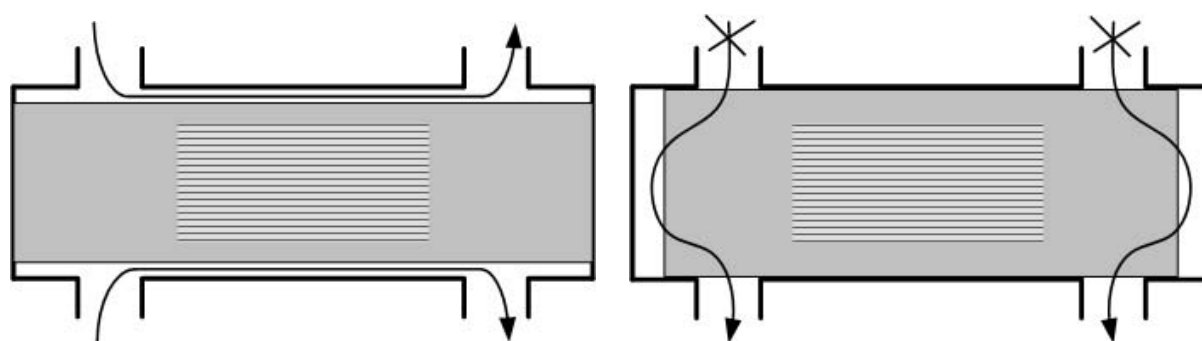


Figure 7.3 : Schéma montrant que l'ajustage du grand côté est plus important que celui du petit côté car un jeu trop important sur le grand côté peut conduire à un mélange des flux tandis que dans le cas du petit côté, ce mélange n'est pas possible.

Il est important de mentionner que de passer d'une structure étanche à température ambiante, c'est-à-dire un réacteur où les plaques microstructurées sont coupées avec précision, à une structure étanche à 250 °C n'est possible que si les coefficients de dilatation des matériaux (plaques et corps du réacteur) sont identiques.

Il est également important d'avoir des plaques coupées à la taille précise de la chambre réactionnelle. Généralement, les plaques fournies étaient un peu plus grandes et il a fallu les limer pour obtenir un bon ajustement. Cette étape est particulièrement délicate pour un des côtés comme le montre la figure 7.3. Si le grand côté est mal ajusté la possibilité pour les deux flux de se mélanger existe tandis que pour le petit côté, la construction même du réacteur rend le mélange plus difficile voire impossible.

7.3.2 Dépôt du catalyseur sur les plaques microstructurées

7.3.2.1 Catalyseur pour le steam reforming

Le catalyseur G-66 MR en suspension a été déposé en trois étapes successives (paragraphe 3.3.1). Après calcination à 300°C sous air pendant 5 heures, la masse de catalyseur était de 206 mg. Comme mentionné au chapitre 3, il faut être particulièrement attentif lors du remplissage des canaux avec la suspension de catalyseur afin de ne pas remplir les parties courbes. La figure 7.4 montre la partie des canaux qui doit être remplie.

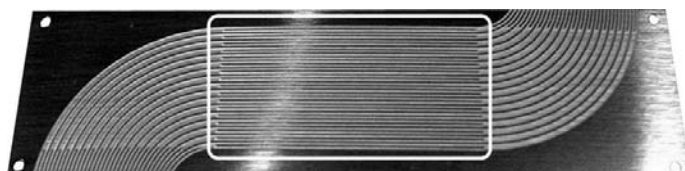


Figure 7.4 : Plaque de type 4. La déposition du catalyseur se fait dans la partie rectiligne des canaux uniquement, montrée ici par un rectangle blanc.

7.3.2.2 Catalyseur pour l'oxydation totale

Selon le mode opératoire décrit au paragraphe 3.3.3, les canaux ont été remplis avec une solution aqueuse de nitrate de cobalt. Après homogénéisation de la déposition par liquéfaction du sel de cobalt à 120 °C, les plaques ont été calcinées à 350 °C pendant une heure. 434 mg d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) ont ainsi été déposés sur 20 plaques de type 4.

7.3.3 Masse minimale de catalyseur

Afin d'assurer une conversion complète du méthanol dans la réaction d'oxydation totale, il faut déterminer la masse minimale de catalyseur en fonction de la masse de catalyseur de la réaction de steam reforming. Ce calcul est aisé à l'aide de nos deux modèles cinétiques.

Il faut d'abord poser quelques conditions afin de calculer cette masse minimale de catalyseur. Elles sont présentées dans le tableau 7.2 ci-dessous.

Tableau 7.2 : Conditions requises pour le calcul de la masse de catalyseur au cobalt.

<i>Conversion SR</i>	<i>Masse de catalyseur SR</i>	<i>Rapport SR/TOX</i>	<i>Conversion TOX</i>
95.0 %	206 mg	10	99.5 %

Taux de conversion : une conversion de 95 % pour la réaction de steam reforming est un bon compromis entre productivité et sélectivité. Pour la réaction d'oxydation totale, un taux de conversion proche de 100 % est obligatoire afin de se débarrasser de toute trace de méthanol avant rejet des produits de combustion dans l'atmosphère. Afin de simplifier l'intégration numérique de notre modèle cinétique, une valeur de 99.5 % a été choisie.

Rapport SR/TOX : un rapport de 10 entre les flux de méthanol pour la réaction de steam reforming et d'oxydation est légèrement plus bas que nécessaire ; ainsi la masse de catalyseur à base de cobalt pour la réaction d'oxydation totale est surdimensionnée.

Masse de catalyseur du steam reforming du méthanol : comme mentionné plus haut la masse de catalyseur G-66 MR déposé dans les microcanaux est de 206 mg.

Avec ces données, il est possible de calculer la masse minimale d'oxyde de cobalt (catalyseur de l'oxydation totale) nécessaire pour remplir les conditions énoncées ci-dessus.

A titre d'exemple, le calcul pour la température de 200 °C est présenté ci-dessous.

Selon notre cinétique, un temps de passage modifié de 100.0 g · s · mmol⁻¹ est nécessaire pour convertir 95.0 % du méthanol lors de la réaction de steam reforming à 200 °C (annexe A.1). Avec la masse de catalyseur effectivement déposé, 206 mg, nous calculons le flux molaire de méthanol nécessaire (équation 7.1).

$$F_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{SR}} = \frac{W_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{SR}}}{\left(\frac{W_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{SR}}}{F_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{SR}}} \right)_{95\% \text{ conversion}}} \quad (7.1)$$

Un flux molaire de méthanol de $2.1 \cdot 10^{-3}$ mmol · s⁻¹ est ainsi nécessaire. Le flux molaire de méthanol (pour l'oxydation totale) afin d'assurer une enthalpie globalement neutre vaut environ 10 % de ce flux (équation 7.2).

$$F_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{TOX}} = \frac{F_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{SR}}}{10} \quad (7.2)$$

Ainsi le flux molaire de méthanol pour l'oxydation totale est de $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$.

A l'aide du modèle cinétique de l'oxydation totale, nous calculons un temps de passage modifié nécessaire pour atteindre une conversion de 99.5 % de $625 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$. Enfin, la masse d'oxyde de cobalt est déterminée selon l'équation 7.3.

$$W_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{\text{TOX}} = \left(\frac{W_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{\text{TOX}}}{F_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{TOX}}} \right)_{99.5\% \text{ conversion}} \cdot F_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{TOX}} \quad (7.3)$$

Ainsi il faut 131 mg de catalyseur oxyde de cobalt pour réaliser les conditions décrites dans le tableau 7.2 à une température de 200 °C.

Le tableau 7.3 regroupe les valeurs intermédiaires et finales de ces calculs pour plusieurs autres températures comprises entre 200 °C et 250 °C.

Tableau 7.3 : Rapport entre la masse de catalyseur G-66 MR et la masse de catalyseur de cobalt.
La masse de catalyseur pour le steam reforming est de 206 mg.

Température [°C]	W/F_{SR} [g · s · mmol ⁻¹]	F_{SR} [mmol · s ⁻¹]	F_{TOX} [mmol · s ⁻¹]	W/F_{TOX} [g · s · mmol ⁻¹]	W_{TOX} [mg]	Rapport $W_{\text{SR}}/W_{\text{TOX}}$
200	100.0	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	625	131	1.6
210	66.4	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	316	120	1.7
220	44.8	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	164	75	2.7
230	30.7	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	87	58	3.6
240	21.4	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$	47.4	46	4.5
250	15.1	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	26.4	37	5.6

Comme il est possible de le voir ci-dessus, la masse de catalyseur à base de cobalt, pour atteindre une conversion complète lors de l'oxydation totale, est toujours inférieure à la masse de catalyseur nécessaire pour la production d'hydrogène. Le rapport des masses de catalyseur est fonction de la température car les deux réactions n'ont pas la même énergie d'activation (SR : $77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, TOX : $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

En supposant une densité des oxydes de cobalt et de cuivre identique, le volume et donc l'épaisseur de la couche catalytique sont donc toujours inférieurs à celui du catalyseur de la réaction de steam reforming. Dans une configuration où le nombre de plaques dévolues à chaque réaction est égal (configuration SR / TOX / SR / TOX / SR), la réaction d'oxydation totale ne sera pas limitative car elle nécessite moins de catalyseur. C'est ainsi la réaction de steam reforming qui est limitative dans le dimensionnement du réacteur de couplage.

Si le rapport des masses de catalyseur effectives pour une température donnée est au-dessus de la valeur indiquée dans la dernière colonne du tableau 7.3, alors la conversion complète n'est plus assurée pour la réaction d'oxydation totale. Si cette conversion est inférieure à 100 %, la chaleur dégagée par la réaction d'oxydation va diminuer (fonction de la conversion). Par conséquent, la conversion du méthanol dans la réaction de steam reforming va également diminuer car il n'y a plus à disposition suffisamment d'énergie thermique pour assurer la conversion nominale du méthanol dans la réaction de steam reforming.

Dès lors, afin d'être sûr d'obtenir une conversion complète pour la réaction d'oxydation totale, un rapport entre les masses de catalyseur de 0.47 a été utilisé lors de nos différentes expériences (206 mg de catalyseur G-66 MR divisé par 434 mg d'oxyde de cobalt). Cela nous a également permis d'explorer des rapports SR/TOX plus petit que le rapport de 10. Pour ces rapports SR/TOX inférieurs à 10, la production de chaleur par la réaction d'oxydation totale est beaucoup plus importante que l'énergie nécessaire à la réaction de steam reforming du méthanol.

7.4 Comportement thermique du réacteur de couplage K2

7.4.1 Pertes thermiques dues au gaz

En premier lieu, la puissance nécessaire au réchauffement des réactifs (de la température générale de l'installation à la température de réaction) a été évaluée à l'aide de l'équation 7.4 en considérant que deux flux de $100 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ passent dans le réacteur.

$$P_{\text{gaz}} = F_{\text{total}} \cdot M_m(N_2) \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (7.4)$$

Avec les valeurs suivantes :

Débit de gaz total : $200 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1} N_2 \equiv 3.33 \text{ ml(STP)} \cdot \text{s}^{-1} \equiv 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ mole} \cdot \text{s}^{-1}$. Masse molaire $N_2 = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Capacité calorifique de l'azote : $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La différence de température est estimée à 100 K. En effet, l'installation est à une température d'environ 150 °C alors que le réacteur est à 250 °C, ce qui fait une différence de 100 K.

La puissance nécessaire calculée selon l'équation 7.4 vaut ainsi : $P_{\text{gaz}} = 0.39 \text{ W}$.

Cette puissance est donc perdue pour la réaction de steam reforming. Il faut encore la comparer à la puissance calorifique dégagée par la réaction d'oxydation totale. Ce qui est fait au travers de l'exemple suivant.

A 250 °C et selon le tableau 7.3, une conversion du méthanol lors de la réaction de steam reforming de 95.0 % est réalisable pour un temps de séjour modifié de $15.1 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$. Avec

une masse de catalyseur G-66 MR de 206 mg cela représente un flux molaire de méthanol à l'entrée du réacteur de $13.6 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (équation 7.1). Le flux de méthanol nécessaire pour l'oxydation totale est donc de $1.36 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (un dixième selon l'équation 7.2). En multipliant ce flux par la chaleur de réaction de l'oxydation totale du méthanol ($\Delta_R H^{250^\circ\text{C}} = -673.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), la puissance dégagée par la réaction d'oxydation totale vaut 0.91 W.

Afin de compenser les pertes thermiques dues aux flux de gaz et pour fournir la chaleur nécessaire à la réaction, il faut fournir une puissance totale de : $P_{\text{Tot}} = 0.91 + 0.39 = 1.3 \text{ W}$.

Ceci est réalisable en oxydant $1.93 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ de méthanol. Pour ce faire il faut utiliser un rapport SR/TOX de 7 au lieu de 10 ($13.6/1.93 = 7$). La chaleur nécessaire pour amener le gaz à la température du réacteur est donc importante vis-à-vis de la chaleur dégagée par la réaction d'oxydation totale (elle en représente 43 %). Elle est cependant faible en rapport de la puissance nécessaire pour maintenir le réacteur à une température de 250°C comme le montre le paragraphe suivant.

7.4.2 Dynamique de refroidissement

La dynamique de refroidissement du réacteur de couplage a été ensuite évaluée en chauffant le réacteur à une température d'environ 270°C et en le laissant se refroidir tout en étant parcouru par deux flux d'azote de $100 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ chacun. Trois isolations ont été testées, le réacteur a été premièrement entouré de laine de verre tressée ; dans un deuxième temps la coque en Insulpac (figure 3.9) a été utilisée. Enfin, le réacteur isolé avec la coque en Insulpac dont les connexions ont été isolées avec de la laine de verre, a été étudié.

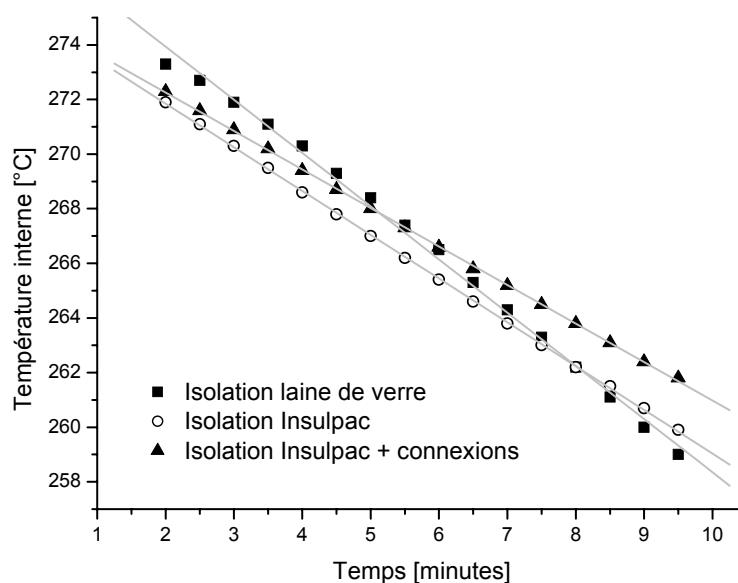


Figure 7.5 : Courbes de refroidissement du réacteur K2 à deux passages pour différents systèmes d'isolation.

La figure 7.5 montre pour les trois types d'isolation, les points expérimentaux ainsi que l'approximation linéaire de la courbe de perte de chaleur. Le tableau 7.4 indique les pentes des droites de refroidissement de la figure 7.5

Tableau 7.4 : Pentes des droites de refroidissement en fonction du type d'isolation.

Type d'isolation	Pente [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$]
Laine de verre tressée	- 2.0
Coque en Insulpac	- 1.6
Insulpac + connexions	- 1.4

Si la coque en Insulpac permet de limiter plus fortement les pertes thermiques par rapport à la simple pelote de laine de verre, il apparaît clairement que les connexions sont le point faible de l'isolation et qu'elles sont responsables d'une bonne partie des pertes de chaleur.

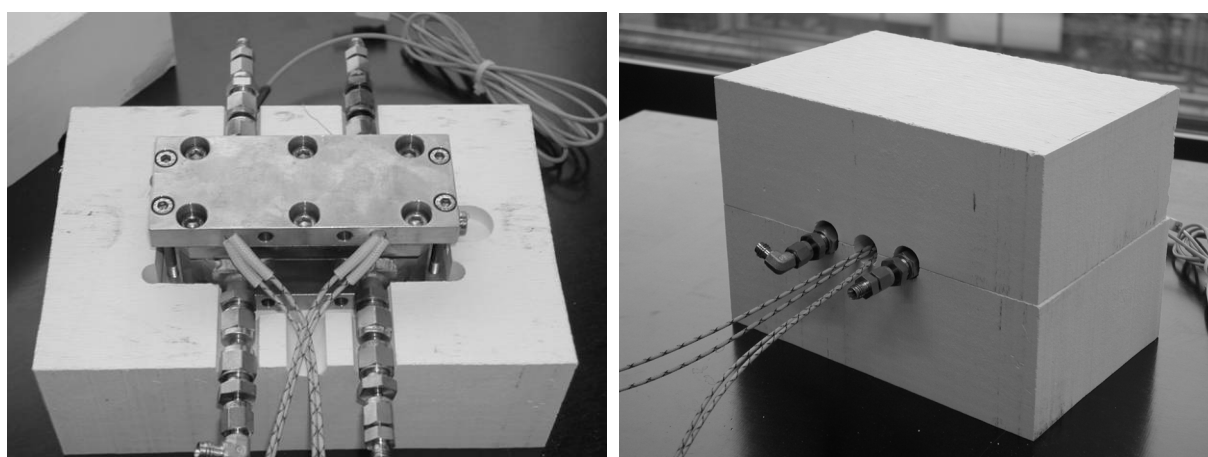


Figure 7.6 (identique à la figure 3.9) : Coque d'isolation thermique en Insulpac® du réacteur consacré au couplage des réactions et devant fonctionner de manière autotherme.

La figure 7.6 le montre bien, de nombreux tuyaux et câbles sortent de la coque d'isolation, ils sont nécessaires afin d'amener les réactifs et de permettre aux produits de sortir. Les trous pour les connexions électriques ainsi que pour le thermocouple rendent ainsi cette coque assez perméable aux fuites de chaleur. Il serait possible de mieux intégrer tous les éléments dans une seule isolation de manière à avoir une « cold box », c'est-à-dire que seuls entreraient et sortiraient de cette boîte des flux froids.

Il faut encore mentionner que le réacteur se trouve dans une hotte pour des raisons de sécurité et que cette hotte est parcourue par un flux important d'air qui joue un rôle non négligeable, à notre sens, sur les pertes thermiques du réacteur et de son isolation.

Ces pertes de chaleur importantes ne permettent pas de faire fonctionner ce réacteur de couplage de manière strictement autotherme. Nous avons ainsi choisi de le chauffer de manière constante

afin de juste pallier les pertes thermiques. Ceci se fait à l'aide de 8 cartouches chauffantes d'une puissance maximale de 125 W chacune (pour une tension de 240 V). Ce chauffage n'est pas régulé en fonction de la température, il est constant et permanent. Un potentiomètre permet de choisir la tension de travail. Ainsi avec environ 30 V de tension c'est 125 W qui doivent être fournis afin de maintenir une température interne du réacteur aux alentours de 250 °C. Ce chauffage non régulé permet ainsi d'imiter un réacteur autotherme.

Cette valeur doit être mise en relation avec la puissance thermique fournie par la réaction d'oxydation totale du méthanol pour permettre le couplage : 0.91 W (ou 1.3 W pour compenser les pertes dues à la chaleur accumulée par le gaz). Il n'est donc pas possible de fournir ces 125 W uniquement par voie chimique, en effet, il faudrait oxyder environ $260 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ de méthanol pour ce faire !

Il faut cependant noter l'effet de cette différence importante entre les 125 W de chauffage et les 0.91 W de la réaction de steam reforming. Ce facteur 130 entre les deux puissances permet à la réaction de steam reforming d'avoir suffisamment de chaleur pour avoir lieu et ce même sans la réaction d'oxydation totale. La conséquence sur la température du réacteur sera minime et ne conduira pas à une extinction de la réaction. En effet un nouvel état d'équilibre, à une température plus basse, sera atteint car les pertes de chaleur vont diminuer si la température du réacteur baisse car le gradient de température entre l'intérieur du réacteur et l'environnement constitue la force motrice de ce transfert de chaleur. Ainsi une part de la puissance de chauffage sera consacrée à maintenir la nouvelle température tandis que l'autre part permettra à la réaction de se dérouler. Cela ne serait pas possible dans un véritable réacteur autotherme !

7.5 Dimensionnement du réacteur de couplage

La figure 7.4 montre une photo des plaques microstructurées qui sont employées avec le réacteur de couplage K2. Le volume des canaux de 20 plaques vaut 0.72 ml. Le volume total de 20 plaques (longueur · largeur · épaisseur · nombre de plaques) est de 7.18 ml. Le volume des canaux est donc de 10 % du volume des plaques.

Avec les plaques de type 3 (paragraphe 3.2.1) utilisées avec le réacteur K1 à un passage, (paragraphe 3.4.3) le rapport entre le volume des canaux et le volume de la plaque était de 33 % (paragraphe 5.5.1).

Pour une masse de catalyseur G-66 MR de 206 mg, déposé dans les canaux de 20 plaques, la fraction f_1 (équation 5.42) est de $286 \text{ mg} \cdot \text{ml}_{\text{canaux}}^{-1}$.

A 230 °C et en limitant la conversion à 90.0 %, il est possible, selon notre modèle cinétique, de produire $43.2 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ml}_{\text{canaux}}^{-1}$ d'hydrogène avec la fraction catalytique ci-dessus. Cette production permet de fournir, selon l'équation 5.34, $5.2 \text{ W} \cdot \text{ml}_{\text{canaux}}^{-1}$. Avec ce rapport de 10 entre

le volume des canaux et de la plaque, c'est une puissance de $0.52 \text{ W} \cdot \text{ml}_{\text{plaque}}^{-1}$ qu'il faut prendre en compte.

En respectant une configuration simple de une plaque pour la réaction de steam reforming et une plaque pour l'oxydation totale, il faut encore diviser la puissance par 2 afin de tenir compte du volume des plaques de l'oxydation totale. Ainsi la puissance électrique fournie par le réacteur de couplage à 230 °C pour une conversion du méthanol de 90 % vaut :

$$P_{el} = 0.26 \text{ W} \cdot \text{ml}_{\text{réacteur}}^{-1}$$

Si l'objectif est d'avoir une puissance électrique de 500 W, alors le volume du réacteur nécessaire (hors corps) est de 1'923 ml à 230 °C. Pour d'autres températures, la puissance suivante est atteignable dans les mêmes conditions (tableau 7.5).

Tableau 7.5 : Volume du réacteur de couplage pour une puissance électrique de 500 W en fonction de la température de réaction.

<i>Température [°C]</i>	<i>W / F</i> [g · s · mmol ⁻¹]	<i>P_{el}</i> [W · ml _{réacteur} ⁻¹]	<i>Volume pour une P_{el} de</i> 500 W [ml]	<i>Arête d'un cube de</i> <i>volume équivalent [mm]</i>
200	79.8	$8.2 \cdot 10^{-2}$	6'097	182
225	29.6	$2.2 \cdot 10^{-1}$	2'272	131
250	12.0	$5.4 \cdot 10^{-1}$	925	97
275	5.3	1.23	406	74

Le calcul de l'arête d'un cube de volume équivalent suppose que le rapport entre le volume des canaux et celui de la plaque ne change pas lors du passage à des plaques de plus grandes dimensions.

La faisabilité technique d'un tel réacteur repose sur plusieurs contraintes parmi lesquelles :

- *Fabrication à un coût raisonnable des plaques microstructurées aux dimensions citées ci-dessus.* Il n'est en effet pas toujours possible de fabriquer des plaques de n'importe quelles dimensions. Par exemple, pour des plaques qui sont micro-usinées les dimensions maximales réalisables par notre partenaire FZK sont de 6 cm de largeur (pas de limitation en longueur).
- *Faisabilité du processus de soudure des plaques en pré-coating.* La température du processus de soudure du réacteur doit être compatible avec la température maximale à laquelle peut être exposé le catalyseur si ce dernier ne peut être introduit dans les canaux lors d'une étape de post-coating.

- *Distribution égale des flux de réactifs entre chaque plaque.* Comme mentionné dans la partie théorique, il est possible de montrer par simulation que la distribution du flux entre plusieurs plaques ne pose pas vraiment de problèmes.
Qu'en est-il de la distribution entre une (voire quelques) centaine de plaques ?

7.6 Dynamique du couplage steam reforming – oxydation totale

Une réponse rapide du réacteur à des changements de conditions expérimentales, notamment à une variation des débits d'entrée, est un des buts de ce projet. Pour mettre ceci en évidence nous nous sommes d'abord intéressés à la variation du taux de conversion de la réaction de steam reforming en présence et en absence de la réaction de couplage. Toutes les 20 minutes, la réaction d'oxydation totale a été alternativement coupée et démarrée. La température au centre du réacteur – plus précisément au barycentre de la pile de plaques – a été enregistrée. Sur la base de cette température, la conversion théorique a été calculée puis comparée à la conversion mesurée, ceci afin de caractériser la dynamique de la réaction en plus de la dynamique thermique.

Un rapport de 2 entre les flux de méthanol des deux réactions a été employé afin de bien mettre en évidence les sauts de température. Pour mémoire, le rapport permettant une égalité des enthalpies est d'environ 11.

La dynamique thermique du réacteur est très bonne (figure 7.7). Lorsque la réaction d'oxydation totale est démarrée, la température au sein du réacteur augmente de 10 °C en 60 secondes. Lorsque la réaction d'oxydation totale est coupée, la chute de température est légèrement plus lente : – 10 °C en 90 secondes. L'augmentation constante de la température lors de la réaction d'oxydation totale est certainement due au chauffage électrique d'appoint du réacteur (chauffage à puissance constante et non régulé) car il est très difficile d'atteindre une température stable en un temps raisonnable.

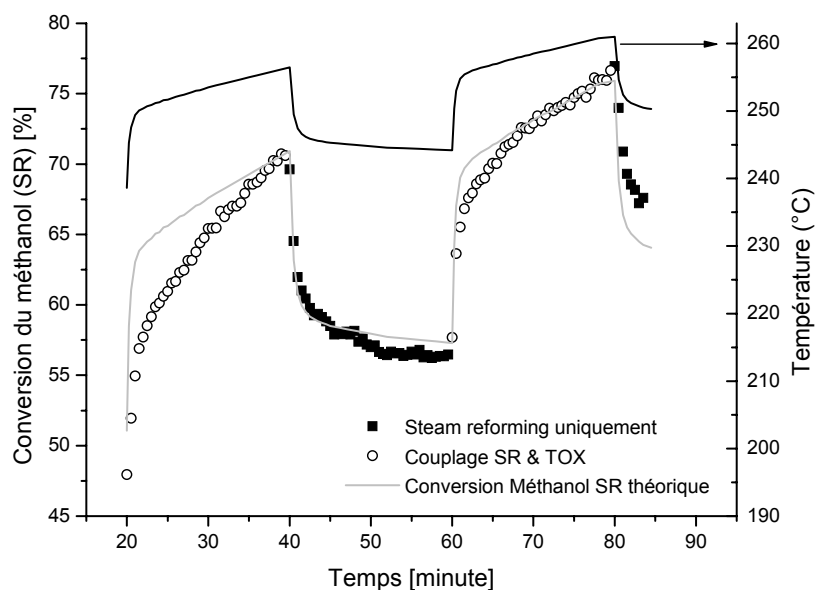


Figure 7.7 : Dynamique de la réaction de steam reforming et dynamique thermique du réacteur pour un rapport SR/TOX de 2. Conditions expérimentales : SR : $W/F = 5.15 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$, $Me = 1.2$, $Mi = 0.45$, TOX : $Q_{\text{total}} = 288 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$, flux en co-courant.

La dynamique de la réaction chimique est également très bonne. Mise à part lors de la première « montée » en conversion, la mesure suit la valeur théorique prédite par notre modèle. Ainsi il est possible de conclure que, pour ce réacteur, la réaction de steam reforming n'est pas limitante en ce qui concerne la dynamique du réacteur puisque la conversion réelle suit la conversion théorique. La limitation est donc due à l'inertie thermique du réacteur, cette dynamique ci étant néanmoins très bonne comme mentionné ci-dessus.

Le rapport SR/TOX employé pour l'expérience décrite par la figure 7.7 valait 2. Ce rapport était nécessaire afin de monter le caractère dynamique de ce réacteur microstructuré de couplage en créant des variations de températures de grande amplitude. Le même genre d'expérience a été réalisé avec un rapport SR/TOX de 10.

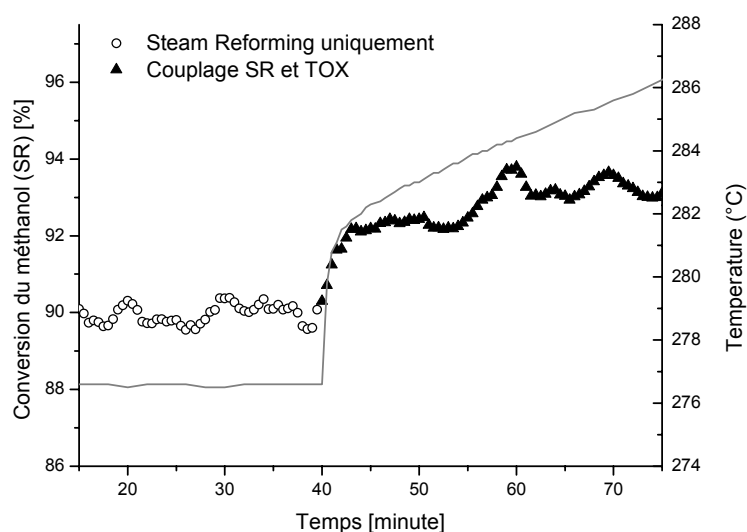


Figure 7.8 : Dynamique du réacteur pour un rapport SR/TOX de 10.
Conditions expérimentales, SR : $W/F = 3.3 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$, $Me = 1.2$, $Mi = 0.45$,
TOX : $Q_{\text{total}} = 89.9 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$, flux en co-courant.

L'augmentation de la conversion est également nette, marquant ainsi la différence avec l'absence de réaction d'oxydation totale. L'augmentation de la température est rapide, + 4.2 °C en 60 secondes. Comme mentionné précédemment, la température est en constante augmentation lorsque les deux réactions sont couplées car le chauffage d'appoint n'est pas régulé. La température augmente également car la chaleur dégagée par l'oxydation totale couvre plus que les besoins énergétiques de la réaction de steam reforming.

7.7 Sens du couplage

L'influence du sens du couplage de la réaction d'oxydation totale du méthanol a ensuite été étudié. Techniquement, le changement du sens de couplage se fait en déplaçant la connexion de l'alimentation de l'oxydation totale, le reste de l'installation ne changeant pas (figure 7.2).

Afin de bien mettre en évidence les différents phénomènes pouvant résulter du changement de sens du couplage, un rapport SR/TOX de 2 a été utilisé comme lors de l'étude de la dynamique. La figure 7.9 illustre les deux sens de couplage réalisables avec ce réacteur K2. A gauche, la réalisation en co-courant. Ici les concentrations des réactifs sont maximales au même endroit. A droite, l'arrangement est contre-courant, lorsque les concentrations des réactifs d'une des deux réactions sont maximales, les concentrations de l'autre réaction sont minimales.

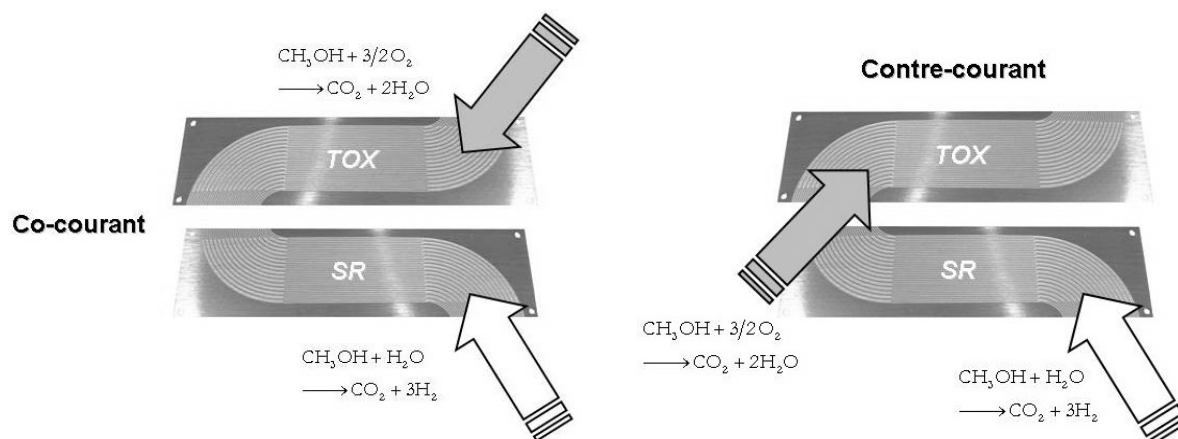


Figure 7.9 : Illustration des deux sens de couplage possibles.

7.7.1 Couplage SR/TOX = 2

Le sens de couplage de la réaction exothermique a été changé plusieurs fois de suite et la conversion du méthanol pour la réaction de steam reforming a été mesurée à chaque fois. Afin d'avoir des conditions reproductibles pour pouvoir comparer les différentes expériences, le mode opératoire suivant a été mis en oeuvre. La température du réacteur a été portée à 250 °C. Par refroidissement naturel, la température descend jusqu'à 236 °C, à ce moment, le chauffage électrique constant est enclenché et la réaction d'oxydation totale est démarrée.

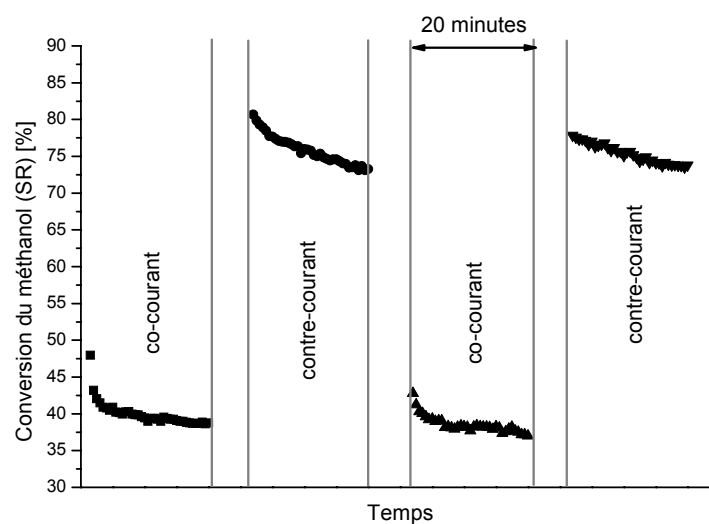


Figure 7.10 : Conversion selon le sens de couplage en fonction du temps pour un rapport SR/TOX de 2. Conditions expérimentales : SR : $W/F = 5.15 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$, $Me = 1.2$, $Mi = 0.45$, TOX : $Q_{\text{total}} = 288 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le laps de temps entre les différentes plages de mesures de la figure 7.10 est dû aux modifications apportées à l'installation pour permettre le changement du sens de couplage.

Comme le montre cette figure 7.10, une augmentation de la conversion a lieu lorsque le réacteur est opéré en contre-courant, de plus ceci est parfaitement reproductible. La conversion moyenne passe alors de 39.2 % à 75.6 %.

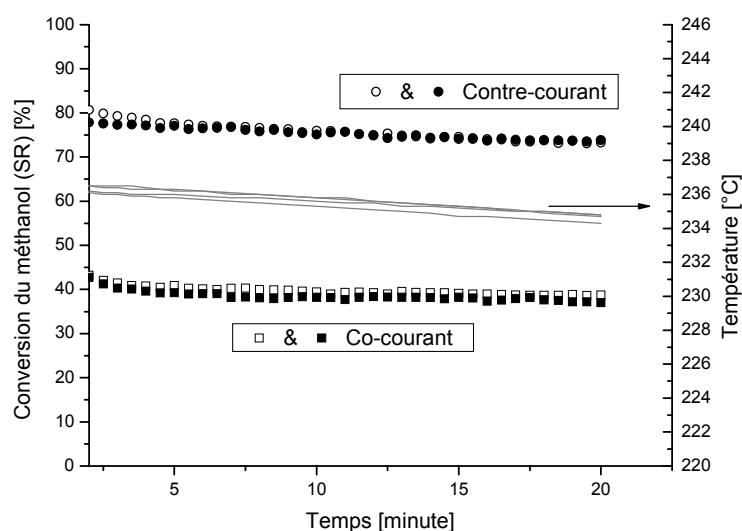


Figure 7.11 : Conversion et température en fonction du sens du couplage pour un rapport SR/TOX de 2. Conditions expérimentales : SR : W/F = 5.15 g · s · mmol⁻¹, Me = 1.2, Mi = 0.45, TOX : Q_{total} = 288 ml(STP) · min⁻¹.

La figure 7.11 montre que ce résultat est reproductible puisque la même conversion est atteinte à nouveau en co-courant après opération du réacteur en contre-courant.. De plus il est possible de voir que la température mesurée au centre du réacteur est identique à ± 0.5 °C près pour les quatre expériences. Cet écart de température n'est pas suffisant pour expliquer la différence de 36.4 % de conversion obtenu en passant d'un couplage co-courant à un couplage contre-courant.

7.7.2 Couplage SR/TOX = 10

Cette expérience a également été réalisée avec un rapport SR/TOX de 10 mais à une température plus élevée. La différence de conversion est de 11.6 % (conversions moyennes : 73.3 % et 84.9 %). La figure 7.12 illustre ce résultat. Ici également la différence de température entre les différentes expériences ne permet pas d'expliquer l'augmentation de conversion due au passage en contre-courant.

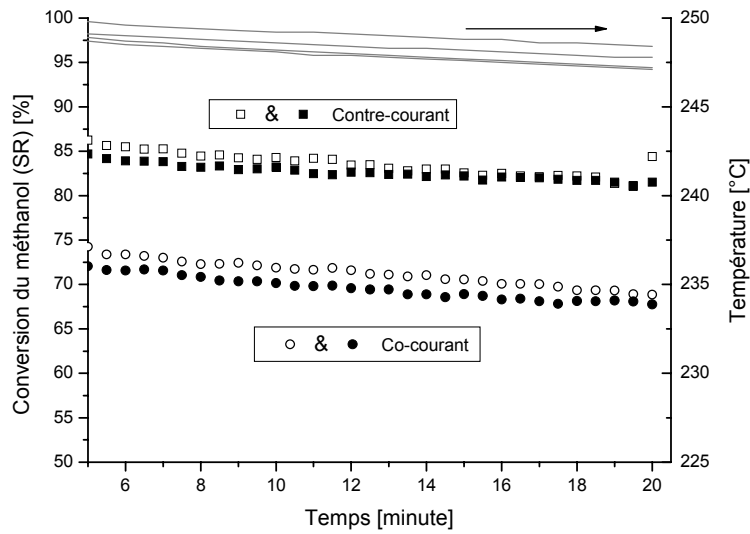


Figure 7.12 : Influence du sens de couplage sur la conversion du méthanol pour la réaction de steam reforming pour un rapport SR/TOX de 10. Conditions expérimentales :

SR : $W/F = 5.15 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mmol}^{-1}$, $Me = 1.2$, $Mi = 0.45$, TOX : $Q_{\text{total}} = 57.6 \text{ ml(STP)} \cdot \text{min}^{-1}$.

Ici également, avec un rapport SR/TOX de 10, les résultats sont reproductibles lorsque la configuration initiale est restaurée.

7.7.3 Couplage SR/TOX = ∞

Afin de déterminer si cette augmentation de conversion lors du passage en configuration contre-courante était fonction du rapport SR/TOX, nous avons étudié l'influence du sens de couplage sur la conversion du méthanol lorsque uniquement du gaz inerte passe dans le deuxième passage. La figure 7.13 présente les points expérimentaux obtenus.

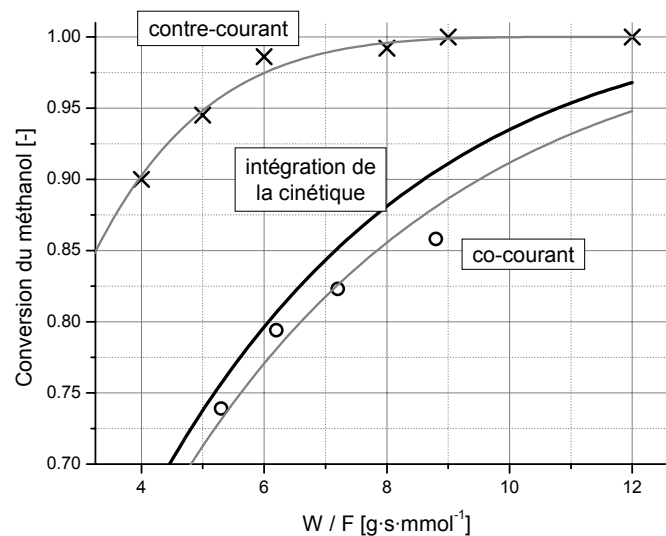


Figure 7.13 : Conversion en fonction du temps de passage modifié, pour les deux configurations de couplage possible : co-courante et contre-courante.

Flux de gaz inerte dans le deuxième passage, température de réaction : 260 °C.

Le débit volumique d'inerte, utilisé dans les expériences de la figure 7.13, a été choisi comme étant égal au débit volumique des réactifs de l'oxydation totale pour un rapport SR/TOX de 10.

Comme le montre cette figure 7.13, il y a clairement une augmentation de la conversion, pour un même temps de passage, lorsque la réaction de steam-reforming est conduite de manière contre-courante par rapport à une conduite co-courante et ceci également lorsqu'un gaz inerte circule dans le deuxième passage.

Sur la figure 7.13, nous avons représenté en noir la courbe de la conversion en fonction du temps de passage modifié intégrée (paragraphe 5.1.2) pour une température de 260 °C avec des rapports Me de 1.2 et Mi de 0.45. La constante de vitesse de cette cinétique a été déterminée par des mesures dans le réacteur K1 à un passage.

Les deux autres courbes sont obtenues en adaptant la constante de vitesse de notre modèle cinétique sur les points expérimentaux en co-courant ainsi qu'en contre-courant. Comme le montre la figure 7.13, les points expérimentaux sont bien décrits par la cinétique établie au chapitre 5, ce qui laisse penser qu'il n'y a pas de changement du mécanisme réactionnel lors du changement de configuration (co-courant/contre-courant). Les deux constantes de vitesses obtenues sont reportées dans le tableau 7.6 ainsi que la constante de vitesse à 260 °C de notre modèle cinétique (annexe A.3).

Tableau 7.6 : Constantes de vitesse apparentes de la réaction de steam reforming à 260 °C en relation avec la figure 7.13.

<i>Configuration</i>	<i>Constante de vitesse apparente</i> $[\cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{out}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
Co-courante	48.7
Contre-courante	116.6
1 seul passage	52.8

En configuration co-courante, la constante de vitesse vaut 92.2 % de la constante de vitesse obtenue pour le réacteur à un passage alors qu'en contre-courant, elle vaut 220.8 % de cette même constante. Le rapport des constantes entre les deux configurations est de 2.4.

Il semble raisonnable, au vu des résultats présentés dans les figures 7.11, 7.12 et 7.13, de postuler que l'augmentation de conversion, au travers de la constante de vitesse, lors de l'opération du réacteur en contre-courant par rapport à co-courant, est fonction de l'inverse du rapport SR/TOX, avec une augmentation minimale pour un rapport SR/TOX infini (réaction de steam reforming dans le premier passage et inerte dans le deuxième passage).

$$\left(\frac{k_{\text{contre-c.}}}{k_{\text{co-c.}}} \right)_{\frac{\text{SR}}{\text{TOX}}} = \left(\frac{k_{\text{contre-c.}}}{k_{\text{co-c.}}} \right)_{\frac{\text{SR}}{\text{TOX}} = \infty} + f \left(\frac{1}{\text{SR}/\text{TOX}} \right) \quad (7.5)$$

L'équation 7.5 exprime le rapport des constantes de vitesse, entre la configuration contre-courante et co-courante, pour un rapport SR/TOX donné en fonction du rapport des constantes sous inerte (SR/TOX = ∞) et d'une fonction inversement proportionnelle au rapport SR/TOX.

7.8 Sélectivité en fonction du sens de couplage

Après avoir mis en évidence, au paragraphe précédent, l'influence du sens de couplage sur la conversion du méthanol dans la réaction de steam reforming, nous nous sommes intéressés à l'influence du type de configuration (co-courante ou contre-courante) sur la sélectivité pour le CO₂.

Cette sélectivité pour le CO₂ a été mesurée pour différents taux de conversion, plus particulièrement dans la gamme allant de 75 % à 100 %, pour les quatre configurations suivantes :

Tableau 7.7 : Courbes sélectivité – conversion étudiées pour les configurations suivantes.

<i>Steam reforming et ... dans le deuxième passage</i>	<i>Flux en co-courant</i>	<i>Flux en contre-courant</i>
Inerte	✓	✓
TOX (SR/TOX = 10)	✓	✓

Comme mentionné plus haut, la conversion du méthanol pour le steam reforming lors de la configuration contre-courante est supérieure à la configuration co-courante (figures 7.11 à 7.13). Il est ainsi difficile de mesurer la sélectivité, à la même température, pour la même plage de conversion dans les deux sens de couplage. En effet, nous n'avons pas voulu modifier le réacteur en enlevant des plaques afin de diminuer la masse de catalyseur. Ainsi la plage de conversion étudiée, dans la configuration contre-courante, va de 90 % à 100 % tandis qu'en co-courant, les conversions sont comprises entre 75 % et 100 %.

7.8.1 Sélectivité en co-courant

La figure 7.14 présente la sélectivité pour le CO₂ en fonction de la conversion pour le réacteur de couplage en configuration co-courante, fonctionnant une fois avec de l'inerte dans le deuxième passage et une fois en vrai couplage, c'est-à-dire avec la réaction d'oxydation totale du méthanol dans le deuxième passage.

Le comportement général des deux courbes est identique, la sélectivité étant haute ($\sim 98\%$) puis baissant lorsque des taux de conversion de 85% sont atteints. Il y a cependant un décalage de la sélectivité vers de plus hauts taux de conversion du méthanol lorsque la réaction d'oxydation du méthanol est couplée avec le steam reforming. Ainsi, à 90% de conversion, la sélectivité est plus haute de 2% lors du couplage, tandis qu'à 95% de conversion, le couplage avec la réaction d'oxydation permet d'obtenir une sélectivité supérieure de 2.5% .

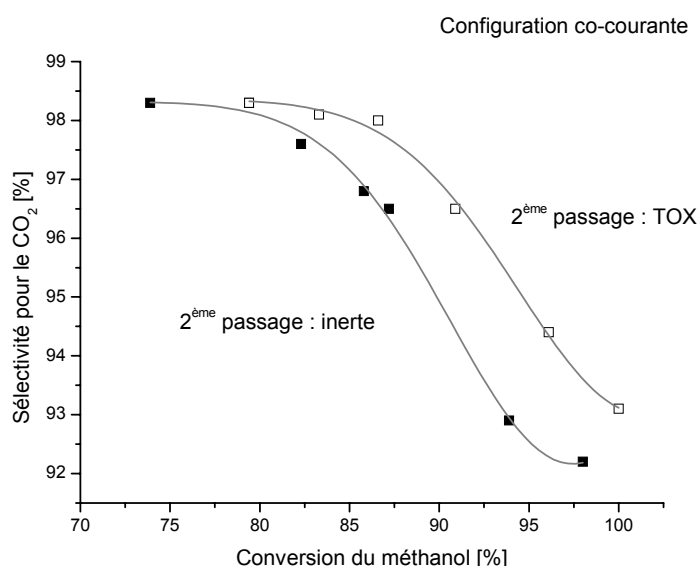


Figure 7.14 : Sélectivité en fonction de la conversion pour la réaction de steam reforming du méthanol dans le réacteur à deux passages. Sens de couplage : co-courant, sous inerte et lors de la réaction d'oxydation totale. Température de réaction = $260\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pour un temps de passage modifié (W/F) donné, le débit volumique d'inerte dans le deuxième passage est identique au débit volumique total des réactants pour la réaction d'oxydation totale pour un rapport SR/TOX de 10.

7.8.2 Sélectivité en contre-courant

La situation en contre-courant est différente en deux points comme le montre la figure 7.15 qui regroupe les courbes sélectivité – conversion pour le couplage en contre-courant, sous inerte et sous réaction d'oxydation totale.

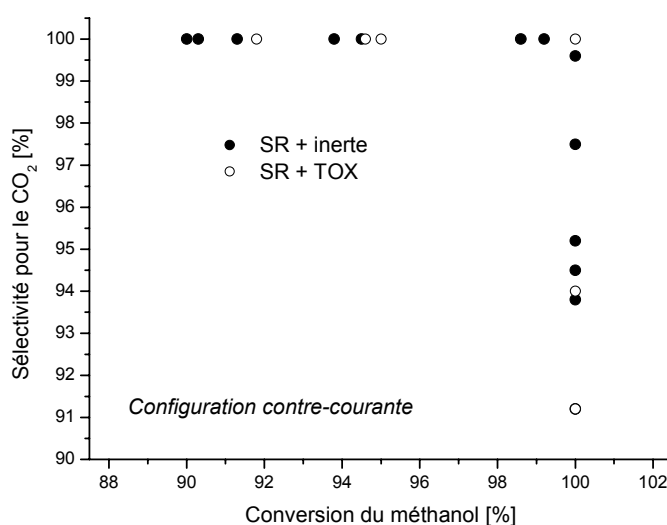


Figure 7.15 : Sélectivité en fonction de la conversion pour l'arrangement en contre-courant. La réaction de steam reforming est couplée à 260 °C avec de l'inerte (symboles pleins) ou avec la réaction d'oxydation totale (symboles vides).

Pour la configuration contre-courante, la sélectivité reste, dans les deux cas (sous inertie et sous réaction d'oxydation totale), très proche de 100 % jusqu'à des conversions supérieures à 99.5 %. Puis, lorsque le temps de passage modifié devient supérieur au temps de passage modifié nécessaire pour obtenir une conversion complète, la sélectivité baisse comme le montre la figure 7.16. La sélectivité pour le CO₂ diminue d'autant plus que le temps de passage modifié augmente.

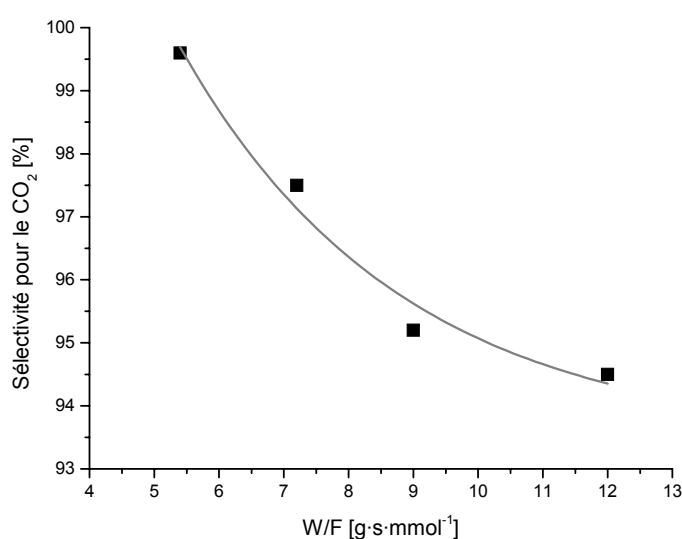


Figure 7.16 : Sélectivité pour différents temps de passage modifiés (W/F) pour une conversion du méthanol supérieure à 99.5 % en relation avec la figure 7.15. Inerte dans le deuxième passage, température de réaction : 260 °C.

Au contraire de la situation en co-courant il n'y a pas ici de différence dans le comportement de la sélectivité en fonction de la conversion si dans le deuxième passage il y a de l'inerte ou la réaction d'oxydation.

7.8.3 Comparaison de la sélectivité avec le réacteur à un passage

La figure suivante permet de comparer les sélectivités obtenues en utilisant le réacteur de couplage (réacteur à deux passages, K2) avec la courbe sélectivité – conversion obtenue lors de l'étude de la réaction de steam reforming uniquement (paragraphe 5.4.1.2, figure 5.14). Lors de cette étude du steam reforming nous avons employé le réacteur K1 (paragraphe 3.4.3). Ce réacteur étant à un seul passage, il y a donc qu'une seule courbe sélectivité – conversion possible.

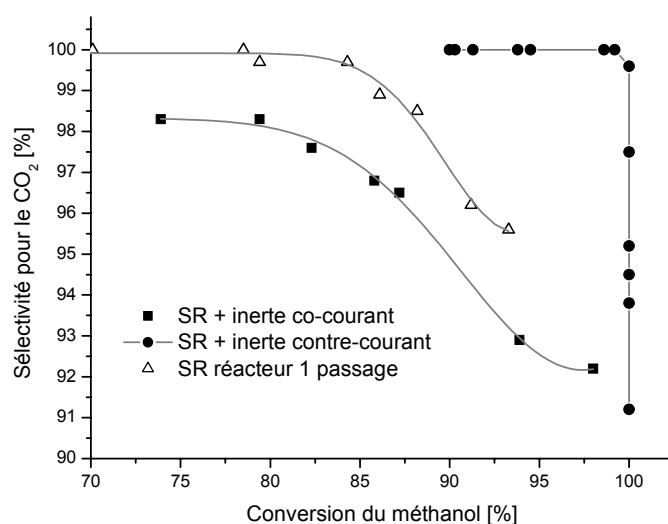


Figure 7.17 : Comparaison des sélectivités obtenues avec le réacteur à deux passages en fonction du mode de couplage (sous inertes) et des sélectivités avec le réacteur à un passage.
Température de réaction : 260 °C.

Comme le montre la figure 7.17, le comportement de la sélectivité en fonction de la conversion pour le réacteur à un passage est intermédiaire, en terme de sélectivité pour une conversion donnée, entre le couplage réalisé en co-courant (gaz inertes dans le 2^{ème} passage) et le couplage réalisé en contre-courant (également inertes dans le 2^{ème} passage).

Ce comportement intermédiaire a également été observé pour la conversion, comme le montre la figure 7.13. Cette dernière est, dans le réacteur à un passage, intermédiaire entre la conversion mesurée en configuration co-courante et celle mesurée en contre-courant.

7.8.4 Mesure de la sélectivité avec le détecteur COSIP

La sélectivité lors de la réaction de couplage en co-courant a été également suivie à l'aide du détecteur COSIP de l'Université de Tübingen. Le principe de mesure de ce détecteur est décrit au paragraphe 3.5.4.2.

La figure 7.18 montre le signal du détecteur de monoxyde de carbone COSIP, comparé avec la sélectivité déterminée à l'aide du détecteur de CO_x à infra-rouge, lors du couplage des deux réactions en configuration co-courante à 260 °C.

Ce détecteur COSIP doit permettre de déterminer la fraction molaire de monoxyde carbone dans une atmosphère riche en hydrogène. Il est possible de calculer cette fraction molaire de monoxyde de carbone à partir de la sélectivité pour le CO selon l'équation 5.33. Comme il est plus parlant de travailler avec la sélectivité, les deux notions sont employées ci après.

Comme le montre la figure 7.18, le détecteur COSIP permet de suivre l'évolution de la sélectivité pour le monoxyde de carbone. En regardant les trois premiers points de cette figure, il semble cependant que le détecteur COSIP est peu sensible pour des sélectivités pour le CO plus petites que 2.0 %, ce qui correspond dans nos conditions expérimentales à des fractions molaires de CO inférieures à 5 ‰.

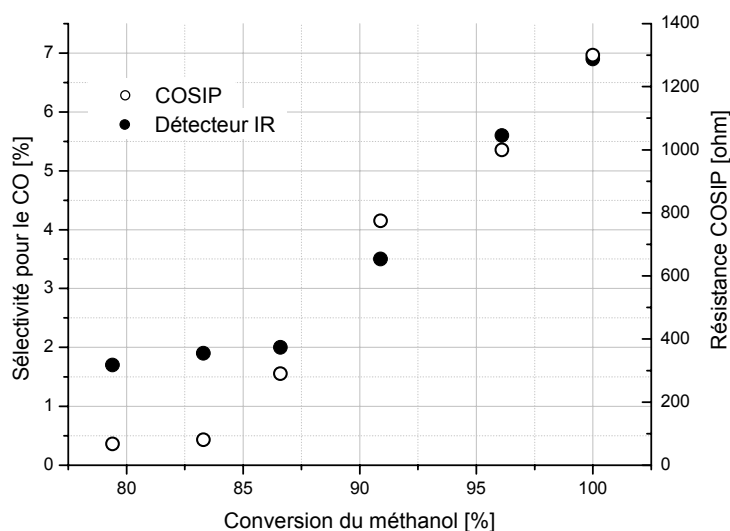


Figure 7.18 : Comparaison entre le détecteur d'oxydes de carbone infra-rouge et le détecteur électrochimique COSIP. Conditions expérimentales : $T = 260\text{ °C}$, co-courant, couplage avec la réaction d'oxydation totale.

Pour de plus hautes valeurs de la sélectivité, la relation entre la résistance et la fraction molaire est bonne et peut être approximée par la droite suivante, dans le domaine de fractions molaires étudié ici (entre 4 ‰ et 15 ‰), avec la résistance en Ohm et la fraction molaire en pourmille.

$$x_{\text{CO}} = 1.1 \cdot 10^{-4} \cdot R_{\text{COSIP}} \quad (7.6)$$

En comparant les mesures ci-dessus avec celle réalisées pour le réacteur à un passage (paragraphe 5.4.1.3), il semble que le détecteur COSIP permet certaines fois d'obtenir des valeurs de résistance élevées (jusqu'à 1000 Ohm) alors que d'autres fois cette valeur ne dépasse pas 60 Ohm.

L'atmosphère dans laquelle le détecteur est plongé avant la mesure semble jouer un rôle sur sa capacité à indiquer des valeurs « correctes » (selon Wurtzinger [74], quelques kΩ). Ceci serait dû à la forte adsorption du gaz inerte, argon dans notre cas, à la surface du capteur lorsque ce dernier n'est pas utilisé pour mesurer la concentration de CO. Durant ces moments, seul un flux d'argon passe sur le détecteur. Dès lors, lorsque l'atmosphère change de l'argon aux produits de la réaction de steam reforming, il faut un certain temps pour que le détecteur récupère toute sa sensibilité pour le CO (valeurs de la résistance de quelques kΩ).

Il est possible, avant de mesurer la fraction molaire de CO, de désorber l'argon en faisant passer sur le capteur, une atmosphère typique de l'alimentation de la réaction de steam reforming (37.7 % méthanol, 45.3 % eau, 17.0 % argon) ce qui permet de restaurer la sensibilité avant la mesure. C'est ce qui a été fait pour les mesures de la figure 7.18.

Malgré le manque de sensibilité de ce capteur ci pour les basses concentrations de monoxyde de carbone, le principe et la faisabilité de la mise en oeuvre d'un tel capteur a été validé sur notre installation. En effet, ce capteur a été soumis pendant plus d'un an à des atmosphères comprenant de l'hydrogène, du méthanol, de l'eau, du monoxyde de carbone et a été maintenu à une température de 220 °C. Ces conditions ont simulé un usage courant que pourrait subir un tel capteur. Comme le montre la figure 7.18, il est encore possible, après 12 mois, de déterminer avec une bonne précision une variation de la résistance de la couche catalytique du capteur en fonction de la fraction molaire de monoxyde de carbone.

7.9 Interprétation des résultats obtenus lors de la variation de la configuration de couplage

7.9.1 Résumé

La conduite de réaction en contre-courant permet d'augmenter la conversion du méthanol de la réaction de steam reforming par rapport à la conduite en co-courant. Ceci a été mis en évidence lors du couplage thermique entre la réaction de steam reforming et l'oxydation totale du méthanol (rapport SR/TOX de 2 et de 10), ainsi que lors du couplage entre la réaction de steam reforming et de l'inerte circulant dans le deuxième passage (rapport SR/TOX = ∞).

Cette augmentation de conversion existe ainsi également lorsque qu'il n'y a pas de réaction dans le deuxième passage (rapport SR/TOX = ∞).

Lors de l'étude de la sélectivité pour le CO₂ en fonction de la conversion, nous avons mis en évidence un comportement très différent de la sélectivité en fonction du sens de couplage. En effet, lors du couplage en co-courant la sélectivité est maximale puis diminue à partir de 80 % de conversion. Un décalage de la courbe vers de plus hauts taux de conversion étant noté lorsque la réaction d'oxydation totale est réalisée dans le deuxième passage par rapport à la courbe obtenue avec du gaz inerte dans le deuxième passage.

Dans la configuration contre-courante, la situation est totalement différente, la sélectivité pour le CO₂ est maximale puis chute lorsque la conversion du méthanol est supérieure à 99.5 %. Il n'y a ici pas de différence entre la courbe sélectivité/conversion pour un rapport SR/TOX infini et SR/TOX de 10.

7.9.2 Exclusion d'un « dysfonctionnement » expérimental

Comme décrit au paragraphe 7.3.1, l'étanchéité entre les passages a été vérifiée et nous avons montré que les flux ne se mélangeaient pas.

Une preuve supplémentaire est fournie par la mesure de la sélectivité en fonction de la conversion pour les deux configurations ainsi qu'avec du gaz inerte passant dans le deuxième passage.

La détermination de la sélectivité pour le CO₂ ne dépend pas de la concentration absolue des produits mais uniquement du rapport entre elles comme le montre l'équation 7.7.

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{CO}]} \quad (7.7)$$

Si du gaz inerte du deuxième passage devait passer dans le passage où se déroule la réaction de steam reforming, il aurait comme effet de diminuer la concentration des différents produits. Cette dilution n'aurait aucun effet sur la valeur de la sélectivité pour le CO₂ puisqu'elle n'est pas fonction de la concentration (équation 7.7).

Or, comme le montre la figure 7.17, il existe une différence majeure entre la sélectivité en contre-courant et celle en co-courant. Ainsi les phénomènes décrits dans le résumé ci-dessus n'ont pas été faussés par un mélange des flux entre les deux passages et il existe vraiment une différence fondamentale dans le comportement de la sélectivité en fonction de la conversion entre les deux configurations.

Il faut encore préciser que les mesures effectuées dans les paragraphes 7.7 et 7.8 ont été répétées plusieurs fois et que les résultats obtenus sont reproductibles. Afin de vérifier si cet effet était propre aux plaques (et au catalyseur) présentes dans le réacteur, nous avons répété les expériences avec une nouvelle série de plaques sur lesquelles a été déposée une nouvelle couche de catalyseur. Les résultats obtenus auparavant ont été confirmés lors de ces nouvelles mesures.

7.9.3 Conclusion

Avec l'exclusion de toute malfaçon expérimentale, seul le comportement thermique du réacteur devrait permettre d'expliquer ces résultats extraordinaires. C'est pourquoi le profil de température à l'intérieur du réacteur de couplage a été déterminé.

7.10 Profil de température à l'intérieur du réacteur

La température a été mesurée à l'intérieur du réacteur en trois endroits, par trois thermocouples différents (figure 7.19). Il n'est malheureusement pas possible de réaliser ce profil en déplaçant un thermocouple le long des canaux. Les lieux de mesure choisis sont les suivants : début des canaux rectilignes, milieu des canaux (1.5 cm du point précédent) et fin des canaux (3.0 cm à partir du premier point). Le point zéro est toujours le point où les concentrations des réactifs de la réaction de steam reforming sont maximales (figure 7.19).

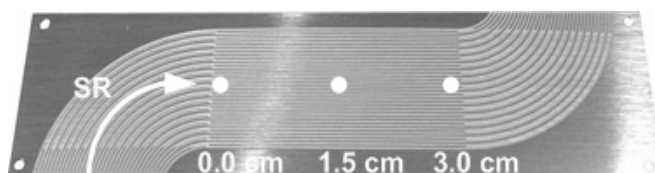


Figure 7.19 : Illustration des trois points de mesure de la température dans le réacteur à deux passages K2. L'origine 0.0 est située au lieu où les concentrations de réactifs de la réaction de steam reforming sont maximales.

Comme mentionné plus haut, il est très difficile d'assurer une température constante dans le réacteur et ceci pour plusieurs raisons, notamment le fait que le chauffage n'est pas régulé mais développe une puissance fixe et que la hotte dans laquelle est placée le réacteur connaît des variations de débit qui influence les pertes de chaleur par convection. Ainsi, c'est la différence de température entre les thermocouples qui a été retenue et la température au centre du réacteur a été ramenée à 260 °C. C'est en effet au centre du réacteur que la température la plus élevée a été mesurée (figure 7.20).

Sans réaction, le profil suivant (figure 7.20) a été établi pour les deux configurations (co et contre-courant) pour un flux d'inerte correspondant à un débit volumique typique de la réaction de

steam reforming et pour un flux d'inerte correspondant à un rapport SR/TOX de 10 dans le 2^{ème} passage.

La figure 7.20 montre bien qu'il n'y a pas vraiment de différence entre les deux configurations lorsque de l'inerte passe dans les deux passages. Comme mentionné plus haut, la température est maximale au centre du réacteur.

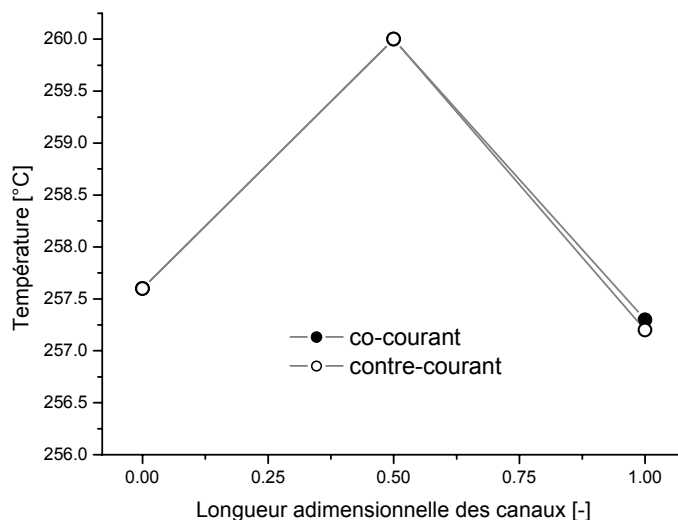


Figure 7.20 : Profil de température dans le réacteur avec du gaz inerte dans les deux passages en fonction du sens de couplage.

La courbe de température, laissant penser à un profil de température parabolique, n'est pas surprenant. La différence moyenne de 2.5 °C avec le centre du réacteur est due, à notre sens, à la présence des entrées et sorties de gaz qui refroidissent le début et la fin du réacteur. En effet, ces connexions métalliques permettent un meilleur transfert de chaleur avec l'environnement que le corps du réacteur, ce dernier étant mieux isolé.

Le profil de température lors du couplage des deux réactions a ensuite été réalisé. Après stabilisation des températures, elles ont été relevées pendant 15 minutes et la valeur moyenne a été retenue.

La figure 7.21 présente pour la configuration co-courante, le profil de température sous inerte et lors du couplage.

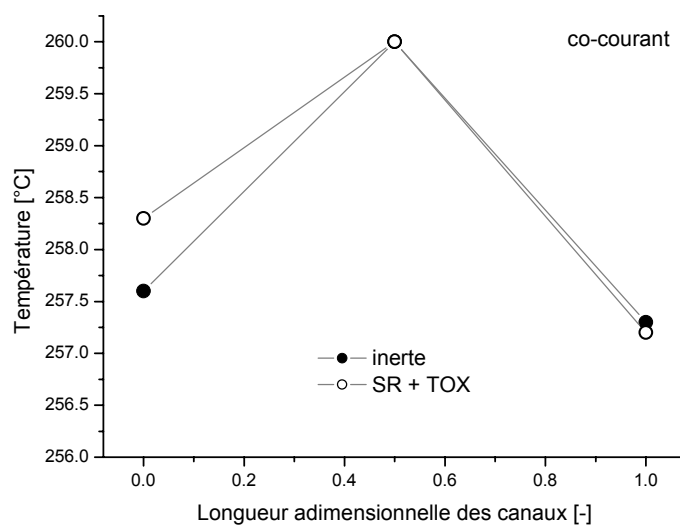


Figure 7.21 : Profil de température lors du couplage en co-courant sous inerte et lors du couplage par oxydation totale.

Lors du couplage avec la réaction d'oxydation totale en configuration co-courante, la température à l'entrée du réacteur, c'est-à-dire où les concentrations des réactifs des deux réactions sont maximales, est supérieure à la température du réacteur sous inerte (dans le deuxième passage).

La réaction de steam reforming est endothermique alors que l'oxydation totale est exothermique, de plus, cette dernière est plus rapide, et dégage donc plus d'énergie que la réaction de steam reforming n'en consomme (en cet endroit). Dès lors la température est plus haute que sous inerte.

Lors de la même comparaison mais dans la configuration contre-courante (figure 7.22), la température au début du réacteur est légèrement inférieure à celle sous inerte. C'est là que la vitesse de la réaction de steam reforming est la plus grande et la demande énergétique la plus forte. En fin de réacteur, la température, lors du couplage SR/TOX, est supérieure à celle sous inerte indiquant bien que c'est le lieu où la vitesse de la réaction d'oxydation totale est la plus élevée.

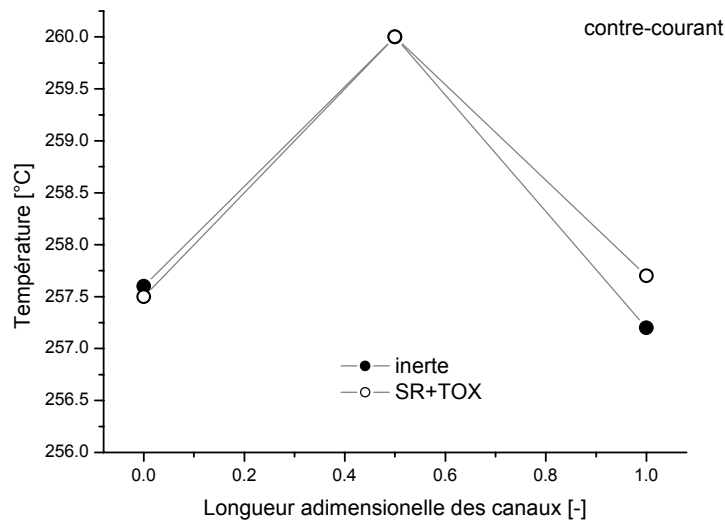


Figure 7.22 : Profil de température lors du couplage SR/TOX en contre-courant sous inerte et lors des réactions de couplage.

Comme le montre les figures 7.20, 7.21 et 7.22, la température maximale se situe toujours au centre du réacteur. Les températures aux extrémités des canaux sont inférieures de 2.5 °C environ.

Lors de toutes nos expériences, la température a été mesurée au centre du réacteur. Les comparaisons de température se sont donc toujours faites par rapport aux mesures réalisées au centre du réacteur, lieu où la température est maximale.

Il n'est donc pas possible, sous réserve que notre profil de température en trois points soit représentatif, d'expliquer l'augmentation de conversion (figure 7.13) par une température supérieure quelque part dans les canaux lors de la configuration en contre-courant.

Au paragraphe 7.7.3, nous avons calculé les constantes de vitesse apparentes de la réaction de steam reforming pour les deux configurations et nous les avons comparées à la constante de vitesse déterminée avec le réacteur à un passage (tableau 7.6).

Nous voulons encore donner dans le tableau 7.8, la température équivalente à ces constantes de vitesse apparentes si la cinétique (constante de vitesse) était la même que dans le réacteur à un passage. La formule 7.6 permet de calculer cette température équivalente.

$$T_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{T_{200^{\circ}\text{C}}} - \frac{R}{E_a} \ln\left(\frac{k}{k_{200^{\circ}\text{C}}}\right)} \quad (7.8)$$

Avec E_a , énergie d'activation : $73.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $k_{200^\circ\text{C}} : 5.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et R : constante des gaz parfait : $8.314 \text{ mol} \cdot \text{K} \cdot \text{J}^{-1}$.

Tableau 7.8 : Température équivalente pour les constantes de vitesse du tableau 7.6.

<i>Configuration</i>	<i>Constante de vitesse</i> $[\cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	<i>Température équivalente $[^\circ\text{C}]$</i>
1 passage	52.8	260.0
Co-courant	48.7	258.2
Contre-courant	116.6	286.0

Comme le montre ce tableau, la température équivalente pour obtenir une constante de vitesse correspondant à celle mesurée en contre-courant serait de 26°C supérieure à celle mesurée effectivement. Il y a donc clairement un autre phénomène qui intervient lorsque la réaction de steam reforming du méthanol est conduite de manière contre-courante, avec ou sans réaction d'oxydation totale, que nous n'avons pas pu mettre en évidence.

8 Conclusions et perspectives

8.1 *Conclusion*

La production d'hydrogène par steam reforming du méthanol a été réalisée dans un réacteur de couplage microstructuré à deux passages. Afin d'introduire le catalyseur dans le réacteur, nous avons développé une technique permettant de déposer un catalyseur commercial, en réduisant la taille de ses particules jusqu'à une centaine de nanomètres. Nous avons montré expérimentalement que cette modification du catalyseur n'en diminue pas son activité.

Les différents paramètres de la réaction de steam reforming ont été étudiés. Ainsi le rapport eau/méthanol permet de contrôler la sélectivité pour le CO_2 tout en augmentant le coût énergétique de l'évaporation. En limitant la conversion du méthanol à 90 % il est possible de garder une haute sélectivité en CO_2 . Les catalyseurs à base de cuivre, employés pour la réaction de steam reforming du méthanol, sont sensibles à la température, nous avons ainsi montré qu'à 300 °C l'activité du catalyseur diminuait de 75 % en une centaine d'heures. Il est ainsi nécessaire de travailler à des températures entre 200 et 225 °C afin d'assurer une durée de vie du catalyseur suffisante pour une utilisation réaliste de ce réacteur.

A cause de cette température de travail relativement basse, nous avons dû développer un catalyseur au cobalt pour l'oxydation totale du méthanol qui permettait de synchroniser les deux températures de réaction. La température minimale pour assurer une conversion complète du méthanol devait être inférieure à la température maximale pour réaliser la réaction de steam reforming du méthanol.

La dynamique thermique du réacteur de couplage à deux passages est excellente, il est ainsi possible d'augmenter la température, en faisant réagir plus de méthanol dans la réaction d'oxydation totale, de 10 °C en 60 secondes. La conversion du méthanol pour la réaction du steam reforming suit très bien l'évolution de la température, aussi bien lorsque cette dernière est augmentée que diminuée. Le sens de couplage des deux réactions (en co-courant ou en contre-courant) a été également étudié. Une augmentation de la conversion du méthanol pour la réaction de steam reforming a été mise en évidence lors de la conduite de la réaction en contre-courant. Cette configuration permet également de garder une sélectivité pour le CO_2 de 100 % jusqu'à des taux de conversion supérieurs à 99 % alors qu'en co-courant, la sélectivité baisse à partir de 80 % de conversion.

8.2 Perspectives

Le rôle de la couche de catalyseur sur la distribution de temps de séjour a pu difficilement être mise en évidence car le réacteur de test catalytique n'a pas été conçu pour ce genre de mesures. En effet, les volumes vides à l'intérieur du corps du réacteur sont trop importants par rapport au volume des canaux microstructurés.

Il y a une incompatibilité certaine entre les réacteurs de recherche comme le nôtre, où il est possible de changer les plaques microstructurées, et les réacteurs « finis » où les volumes vides ont été optimisés. Ainsi, il vaut mieux travailler avec ces derniers réacteurs si la caractérisation de la distribution de temps de séjour est l'unique but recherché. Si l'étude de catalyseurs est le but du projet, la caractérisation de l'hydrodynamique sera soumise à certaines restrictions dues au design du réacteur, comme dans notre cas.

Cet état de fait est largement dû à la nécessité de procéder à la formation de la couche catalytique sur les plaques microstructurées avant la finalisation du réacteur (empilement et soudure des plaques puis installation des connexions) à cause de l'incompatibilité des températures de soudure (~ 1000 °C) et des températures de stabilité du catalyseur (500 °C pour 1 heure, température maximale de pointe). Avec le développement d'une méthode de déposition du catalyseur après finalisation du réacteur, il devrait être possible de bénéficier des avantages de réacteur finis (possédant de faibles volumes internes et d'un volume général réduit) sur les réacteurs de recherche à plaques interchangeables.

Toutefois, la fraction de catalyseur par rapport au volume total reste faible pour les réacteurs à plaques microstructurées. La possibilité d'augmenter cette fraction a été abordée dans ce travail. L'optimisation du design de ces nouveaux supports microstructurés (fibres métalliques et plaques à micropiliers) et de la méthode de déposition du catalyseur, devrait permettre de résoudre les problèmes de chemins préférentiels et de zones mortes rencontrés lors de notre étude préliminaire.

Le couplage entre deux réactions (steam reforming et oxydation totale du méthanol) a été réalisé dans un réacteur à deux passages. Ce réacteur a dû être chauffé à l'aide de cartouches électriques car il n'était pas possible de réaliser un fonctionnement autotherme du réacteur à cause des nombreuses connexions et câbles qui sont autant de sources de pertes de chaleur. La réalisation d'un système intégrant au mieux les connexions entre les différentes unités nécessaires à la réalisation de la réaction (évaporateurs notamment) afin de créer une « cold box » devrait permettre de réaliser la conduite de ce couplage de manière autotherme.

Comme nous l'avons montré, la puissance électrique spécifique obtenue grâce à l'hydrogène produit est faible. En raison des contraintes de fabrication des réacteurs microstructurés, la puissance maximale qu'il est raisonnable de mettre en œuvre est d'une centaine de watts. A une température de réaction de 200 °C ceci résulte en un réacteur d'un volume d'environ 1 litre.

Enfin pour mieux comprendre les phénomènes thermiques à l'intérieur de ces réacteurs de couplage, il faudrait pouvoir établir un profil de température totale (axial et radial) sur tout le réacteur. A cette fin, lors du design du réacteur, il sera nécessaire de réfléchir au problème de la mesure de la température à l'intérieur du réacteur. Enfin, la réalisation d'un modèle complet, intégrant les phénomènes hydrodynamiques et thermiques, devrait permettre de comprendre ce comportement particulier des réacteurs de couplage microstructurés.

9 Bibliographie

1. J. Rifkin, *The Hydrogen Economy: The Creation of the World-Wide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth*. Penguin Putnam ed, **2002**, 336 pages.
2. C. Michaut, *La pile à hydrogène*. La Recherche, 2002. **357**: p. 68-69.
3. *Le pétrole et après ?* Science et Vie, 2003. **1025**: p. 32-49.
4. G. Sattler, *Fuel cells going on-board*. Journal of Power Sources, 2000. **86**: p. 61-67.
5. K. Kordesch and G. Simader, *Fuel cells and their applications*, **1996**, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 375 pages.
6. A.C. Lloyd, *The power plant in your basement*. Scientific American, 1999(July): p. 64-69.
7. K.-A. Adamson and P. Pearson, *Hydrogen and methanol: a comparison of safety, economics, efficiencies and emissions*. Journal of Power Sources, 2000. **86**: p. 548-555.
8. C.E. Thomas, B.D. James, F.D. Lomax Jr and I.F. Kuhn Jr, *Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline?* International Journal of Hydrogen Energy, 2000. **25**: p. 551-567.
9. L.F. Brown, *A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles*. International Journal of Hydrogen Energy, 2001. **26**: p. 381-397.
10. J.C. Amphlett, R.F. Mann and B.A. Peppley, *On board hydrogen purification for steam reformation / PEM fuel cell vehicle power plants*. International Journal of Hydrogen Energy, 1996. **21**(8): p. 673-678.
11. C.D. Dudfield, R. Chen and P.L. Adcock, *Evaluation and modelling of a CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel cell automotive applications*. Journal of Power Sources, 2000. **85**: p. 237-244.
12. O. Korotkikh and R. Farrauto, *Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications*. Catalysis Today, 2000. **62**: p. 249-254.
13. A.F. Ghenciu, *Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002. **6**: p. 389-399.
14. C.D. Dudfield, R. Chen and P.L. Adcock, *A carbon monoxide PROX reactor for PEM fuel cell automotive application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2001. **26**: p. 763-775.
15. M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger and R.J. Behn, *Kinetics of the selective low-temperature oxidation of CO in H₂-rich gas over Au/ α -Fe₂O₃*. Journal of Catalysis, 1999. **180**: p. 430-440.
16. J. Hamelin, K. Agbossou, A. Laperrière, F. Laurencelle and T.K. Bose, *Dynamic behavior of a PEM fuel cell stack for stationary applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2001. **26**: p. 625-629.
17. W. Ehrfeld, *Microsystem technology for chemical and biological bioreactors*, ed. DECHEMA-Monographs, Vol. 132, **1995**: DECHEMA, 267 pages.

18. K.F. Jensen, *Microreaction engineering - is small better?* Chemical Engineering Science, 2001. **56**: p. 293-303.
19. M. Matlosz, S. Rode and J.-M. Commenge. *Microstructure for SMART reactors: Precision performance in industrial production*. In Proceedings of 5th International Conference on Microreaction Technology: p. 13-22. 2001. Strasbourg, France: Springer.
20. S.K. Ajmera, C. Delattre, M.A. Schmidt and K.F. Jensen, *Microfabricate cross-flow chemical reactor for catalyst testing*. Sensors and Actuators B, 2002. **82**: p. 297-306.
21. T. Zech, P. Claus and D. Hönicke, *Miniaturized reactors in combinatorial catalysis and high-throughput experimentation*. Chimia, 2002. **56**(11): p. 611-620.
22. C. De Bellefon, R. Abdallah, T. Lamouille, N. Pestre, S. Caravieilhès and P. Grenouillet, *High-throughput screening of molecular catalysts using automated liquid handling, injection and microdevices*. Chimia, 2002. **56**(11): p. 621-626.
23. C. De Bellefon, N. Tanchoux, S. Caravieilhès, P. Grenouillet and V. Hessel, *Microreactors for dynamic, high throughput screening of fluid/liquid molecular catalysis*. Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**(19): p. 3442-3445.
24. F.M. Dautzenberg and M. Mukherjee, *Process intensification using multifunctional reactors*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**: p. 251-267.
25. A. Rouge, *Periodic Operation of a Microreactor for Heterogeneously Catalysed Reactions: The Dehydration of Isopropanol*, PhD thesis, LGRC-Chemistry Department, EPFL, Lausanne, Switzerland, 2001
26. W. Ehrfeld, V. Hessel and H. Löwe, *Microreactors*, **2000**, Weinheim: Wiley-VCH, 288 pages.
27. W. Menz, J. Mohr and O. Paul, *Microsystem Technology*, **2001**, Weinheim: Wiley-VCH, 500 pages.
28. W. Bier, W. Keller, G. Linder, D. Seidel, K. Schubert and H. Martin, *Gas to gas heat transfer in micro heat exchangers*. Chemical Engineering and Processing, 1993. **32**: p. 33-43.
29. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Electronic version, 7th edition, April **2003**, Wiley InterScience
30. J.-M. Commenge, *Modélisation de microréacteurs en Génie Chimique*, PhD Thesis, Ecole nationale supérieure des industries chimiques de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 2001
31. A. Rouge, B. Spoetzl, S. Schenk, K. Gebauer and A. Renken, *Microchannel reactors for fast periodic operation: The catalytic dehydration of isopropanol*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(4): p. 1419-1427.
32. M. Fichtner, J. Mayer, D. Wolf and K. Schubert, *Microstructured rhodium catalysts for the partial oxidation of methane to syngas under pressure*. Industrial Engineering Chemical Research, 2001. **40**: p. 3475-3483.

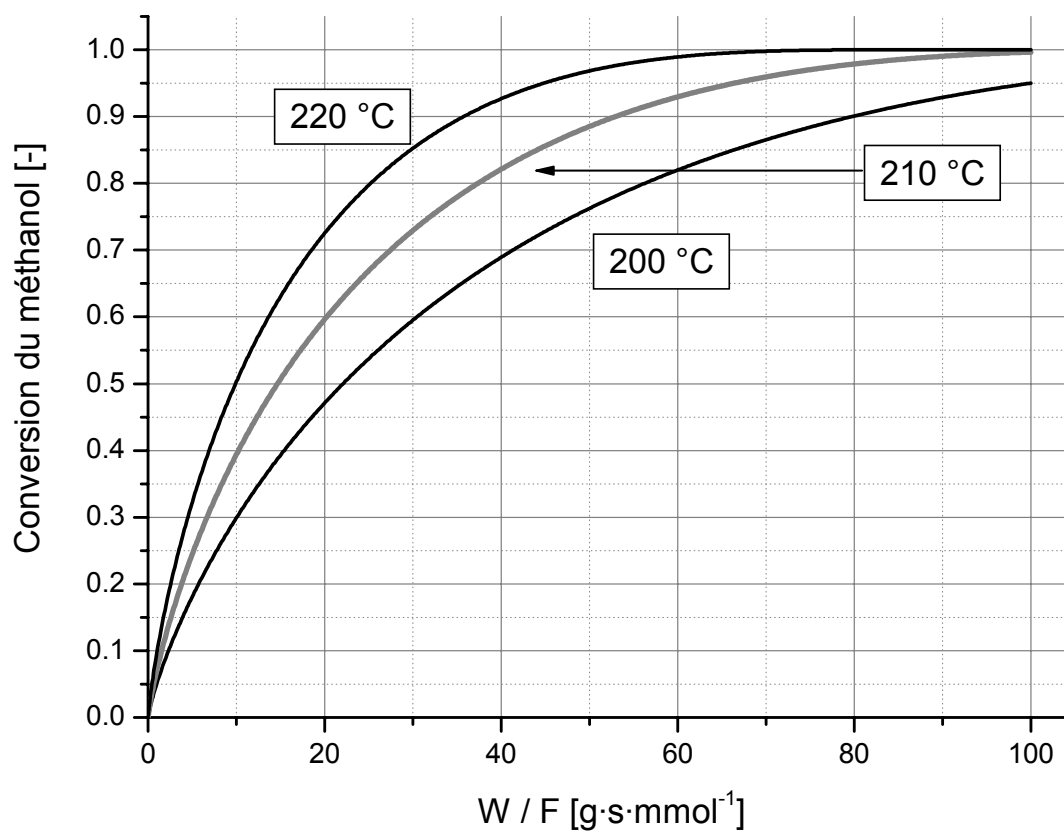
33. C. Horny, L. Kiwi-Minsker and A. Renken. *Microstructured string reactor for autothermal production of H_2* . In Paper accepted for the 7th International Conference on Microreaction Technology.2003. Lausanne, Switzerland.
34. K. Haas-Santo, M. Fichtner and K. Schubert, *Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings*. Applied Catalysis A, 2002. **220**: p. 79-92.
35. G. Wiessmeier and D. Hönicke, *Microfabricated components for heterogeneously catalysed reactions*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1996. **6**: p. 285-289.
36. X. Xiaoding, H. Vonk, A. Cybulski and J.A. Moulijn, *Alumina washcoating and metal deposition of ceramic monoliths*, in *Preparation of Catalysts VI*, G. Poncelet, et al., Editors. 1995, Elsevier Science B.V.: Amsterdam. p. 381.
37. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*, **1990**, Boston: Academic Press, 908 pages.
38. R.D. Gonzalez, T. Lopez and R. Gomez, *Sol-Gel preparation of supported metal catalyst*. Catalysis Today, 1997. **35**: p. 293-317.
39. C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, *The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**: p. 815-824.
40. K. Haas-Santo, O. Görke, P. Pfeifer and K. Schubert, *Catalyst coatings for microstructure reactors*. Chimia, 2002. **56**(11): p. 605-610.
41. P. Pfeifer, M. Fichtner, K. Schubert and R. Wunsch, *Dispersion und Verfahren zur Herstellung einer katalytisch wirksamen Schicht*, Patent of Germany, **DE 199 17 152 A1**, 2000
42. P. Pfeifer, M. Fichtner, K. Schubert and R. Wunsch, *Verfahren zur Herstellung einer katalytisch wirksamen Schicht*, Patent of Germany, **DE 199 17 257 A1**, 2000
43. J.C. Amphlett, K.A.M. Creber, J.M. Davis, R.F. Mann, B.A. Peppley and D.M. Stokes, *Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 1994. **19**(2): p. 131-137.
44. S.S. Kurpit. *1.5 and 3kW indirect methanol-air fuel cell power plants*. In Record of the Tenth Intersociety Energy Conversion Engineering Conference: p. 222-228. 1975.
45. N. Takezawa and N. Iwasa, *Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals*. Catalysis Today, 1997. **36**: p. 45-56.
46. N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa and N. Takezawa, *Stem reforming of methanol over Pd/ ZnO: Effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction*. Applied Catalysis A: General, 1995. **128**: p. 145-157.
47. K. Takahashi, N. Takezawa and H. Kobayashi, *The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst*. Applied Catalysis, 1982. **2**: p. 363-366.
48. C.J. Jiang, D.L. Trimm, M.S. Wainwright and N.W. Cant, *Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO- Al_2O_3 catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1993. **97**: p. 145-158.

49. N.E. Vanderborgh, B.E. Goodby and T.E. Springer. *Oxygen exchange reactions during methanol steam reforming*. In International Power Sources Symposium: p. 623-628. 1986: The Electrochemical Society.
50. C.J. Jiang, D.L. Trimm, M.S. Wainwright and N.W. Cant, *Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1993. **93**: p. 245-255.
51. B.A. Peppley, J.C. Amphlett, L.M. Kearns and R.F. Mann, *Methanol steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: The reaction network*. Applied Catalysis A: General, 1999. **179**: p. 21-29.
52. B.A. Peppley, J.C. Amphlett, L.M. Kearns and R.F. Mann, *Methanol steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 2: A comprehensive kinetic model*. Applied Catalysis A: General, 1999. **179**: p. 31-49.
53. J.C. Amphlett, R.F. Mann and B.A. Peppley, *The steam reforming of methanol: Mechanism and kinetics compared to the methanol synthesis process*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994. p. 409-411.
54. R.C. Reid, J.M. Prausnitz and B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*. 4th ed, ed. B. Sun and G.H. Fleck, **1986**, New-York: McGraw-Hill, 732 pages.
55. T. Salmi and R. Hakkarainen, *Kinetic study of the low-temperature water-gas shift reaction over a Cu-ZnO catalyst*. Applied Catalysis A, 1989. **49**: p. 285-306.
56. C.V. Ovesen, B.S. Clausen, B.S. Hammershøi, G. Steffensen, T. Askgaard, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, P.B. Rasmussen, P. Stoltze and P. Taylor, *A mikrokinetic analysis of the water-gas shift reaction under industrial conditions*. Journal of Catalysis, 1996. **158**: p. 170-180.
57. P. Mizsey, E. Newson, T. Truong and P. Hottinger, *The kinetics of methanol decomposition: a part of autothermal partial oxidation to produce hydrogen for fuel cells*. Applied Catalysis A, 2001. **213**: p. 233-237.
58. C.H. Bartholomew, *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**: p. 17-60.
59. J.T. Sun, I.S. Metcalfe and M. Sahibzada, *Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalyst by Sintering*. Industrial and Engineering Chemical Research, 1999. **38**: p. 3868-3872.
60. A.C.S.C. Teixeira and R. Giudici, *Deactivation of steam reforming catalysts by sintering: experiments and simulation*. Chemical Engineering Science, 1999. **54**: p. 3609-3618.
61. M.S. Spencer, *Alpha-brass formation in copper / zinc oxide catalysts. I. Bulk equilibrium concentrations of zinc under methanol synthesis and water-gas shift reaction conditions*. Surface Science, 1987. **192**: p. 323-328.
62. M.S. Spencer, *Alpha-brass formation in copper / zinc oxide catalysts. II. Diffusion of zinc in copper and alpha-brass under reaction conditions*. Surface Science, 1987. **192**: p. 329-335.
63. M.S. Spencer, *Alpha-brass formation in copper / zinc oxide catalysts. III. Surface segregation of zinc in alpha-brass*. Surface Science, 1987. **192**: p. 323-328.

64. J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley and C.P. Thurgood, *A deactivation model for methanol-steam reformation on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for optimizing the production of fuel-cell hydrogen*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, J.J. Spivey, G.W. Roberts and B.H. Davis, Editors. 2001. p. 205-212.
65. M.S. Spencer, *The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction*. Topics in Catalysis, 1999. **8**: p. 259-266.
66. M. Zafir and A. Gavrilidis, *Modelling of a catalytic plate reactor for dehydrogenation-combustion coupling*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**: p. 2671-2683.
67. G. Friedrich, G. Gaiser, G. Eigenberger, F. Opferkuch and G. Kolios, *Kompakter Reaktor für katalytische Reaktionen mit integrierter Wärmerücktausch*, Patent of Germany, **DE 197 25 378 A1**, 1998
68. G. Kolios, J. Frauhammer and G. Eigenberger, *Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**: p. 1505-1510.
69. G. Kolios, J. Frauhammer and G. Eigenberger, *Autothermal fixe-bed reactor concepts*. Chem. Eng. Sci., 2000. **55**: p. 5945-5967.
70. P.M. Irving, W.L. Allen, T. Healey, Q. Ming and W.J. Thomson. *Catalytic micro-reactor systems for hydrogen generation*. In Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology: p. 286-294. 2001. Strasbourg, France: Springer.
71. G.A. Whyatt, W.E. TeGrotenhuis, J.G.H. Geeting, J.M. Davis, R.S. Wegeng and L.R. Pederson. *Demonstration of energy efficient steam reforming in microchannels for automotive fuel processing*. In Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology: p. 303-312. 2001. Strasbourg, France: Springer.
72. A.V. Pattekar, M.V. Kothare, S.V. Karnik and M.K. Hatalis. *A microreactor for in-situ hydrogen production by catalytic methanol reforming*. In Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology: p. 332-342. 2001. Strasbourg, France: Springer.
73. G.A. Whyatt, C.M. Fischer and J.M. Davis. *Progress on the development of a microchannel steam reformer for automotive applications*. In Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology: p. 85-95. 2001. New Orleans, USA: AIChE.
74. O. Wurzing, *SnO₂-Sensoren zur CO-Überwachung in wasserstofferzeugenden Mikroreaktoren*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tübingen, Germany, 1999.
75. J. Agrell, H. Birgersson and M. Boutonnet, *Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation*. Journal of Power Sources, 2002. **106**(1-2): p. 249-257.
76. B.E. Yoldas, *Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃*, Journal of Materials Science, 1975. **10**: p. 1856-1860.
77. J. Deng, Q. Sun, Y. Zhang, S. Chen and D. Wu, *A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂ + H₂ : comparison of various preparation methods*. Applied Catalysis A: General, 1996. **139**: p. 75-85.

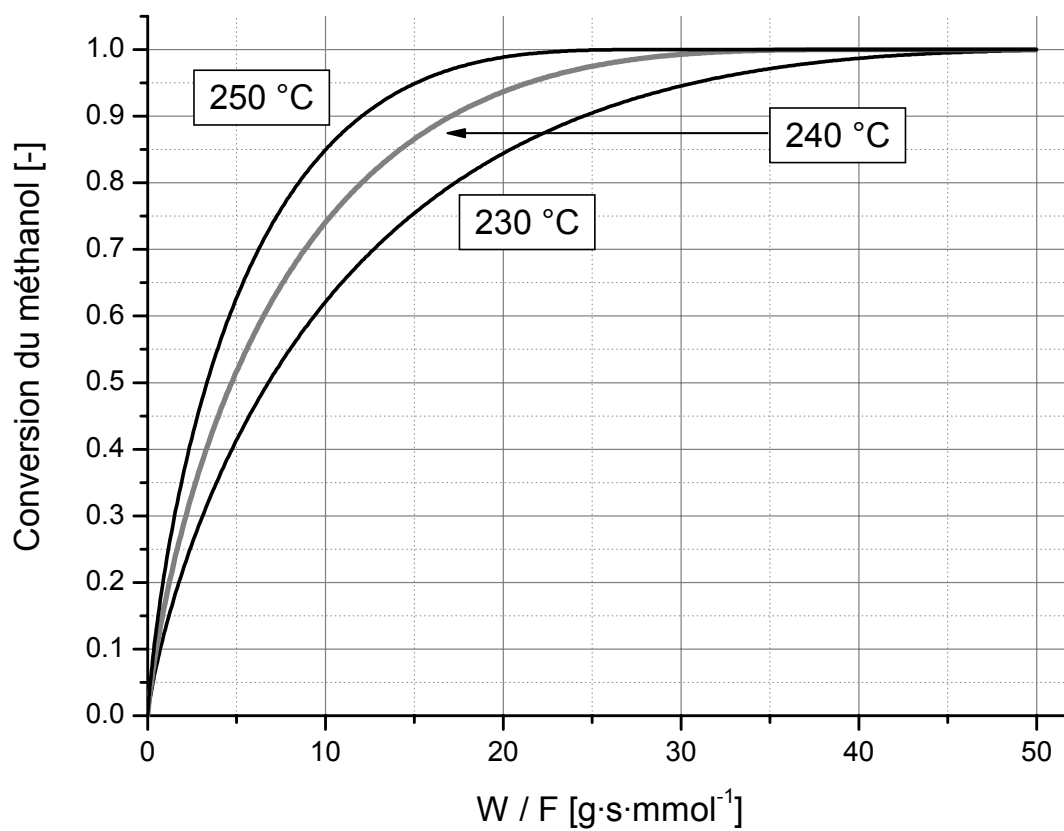
78. J.-L. Li and T. Inui, *Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures*. Applied Catalysis A: General, 1996. **137**: p. 105-117.
79. Y. Zhang, Q. Sun, J. Deng, D. Wu and S. Chen, *A high activity Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis: Preparation and catalytic properties*. Applied Catalysis A: General, 1997. **158**: p. 105-120.
80. G.-C. Shen, S. Fujita, S. Matsumoto and N. Takezawa, *Steam reforming of methanol on binary Cu/ZnO catalysts: Effects of preparation condition upon precursors, surface structure and catalytic activity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997. **124**: p. 123-136.
81. D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*. 82nd ed, **2001**: CRC Press, 2664 pages.
82. R. Aris, *On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube*. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1956. **A235**: p. 67-77.
83. D.E. Mears, *Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1971. **10**: p. 541-547.
84. M. Baerns, H. Hoffmann and A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch des Technischen Chemie, Band 1*, **1999**, Stuttgart, Germany: Georg Thieme Verlag, 428 pages.
85. J.C. Amphlett, R.F. Mann and B.A. Peppley. *Performance and operating characteristics of methanol steam-reforming catalysts for on-board fuel-cell hydrogen production*. In Proceedings of Hydrogen energy progress XI: p. 1737-1743. 1996. Stuttgart, Germany: International Association for Hydrogen Energy.
86. K. Geissler, E. Newson, F. Vogel, T. Truong, P. Hottinger and A. Wokaun, *Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**: p. 289-293.
87. E. Santacesaria and S. Carra, *Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a cstr reactor*. Applied Catalysis, 1983. **5**(3): p. 345-358.
88. J.P. Breen and J.R.H. Ross, *Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts*. Catalysis Today, 1999. **51**: p. 521-533.
89. K. Ledjeff-Hey, V. Formanski, T. Kalk and J. Roes, *Compact hydrogen production systems for solid polymer fuel cells*. Journal of Power Sources, 1998. **71**: p. 199-207.
90. I. Yuranov, N. Dunand, L. Kiwi-Minsker and A. Renken, *Metal grids with high-porous surface as structured catalysts: preparation, characterization and activity in propane total oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **36**(3): p. 183-191.
91. P. Tribolet, *Steam reforming du méthanol sur un catalyseur déposé dans des microcanaux*, Travail pratique de diplôme, Laboratoire du Génie de la Réaction Chimique, EPFL, Lausanne, Suisse, 2001.

10 Annexes



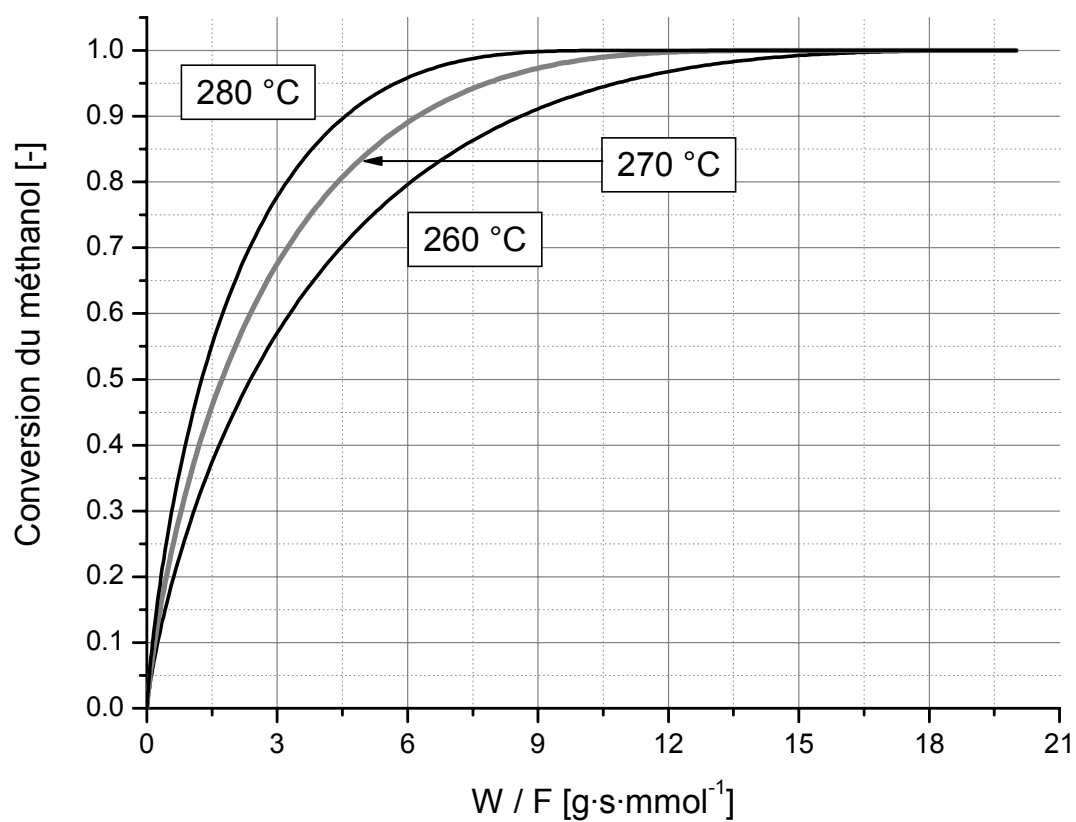
Annexe A1 : Conversion du méthanol pour la réaction de steam reforming en fonction du temps de passage modifié pour les températures de 200 °C, 210 °C et 220 °C.

Me = 1.2, Mi = 0.45, $k(200\text{ °C}) = 5.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

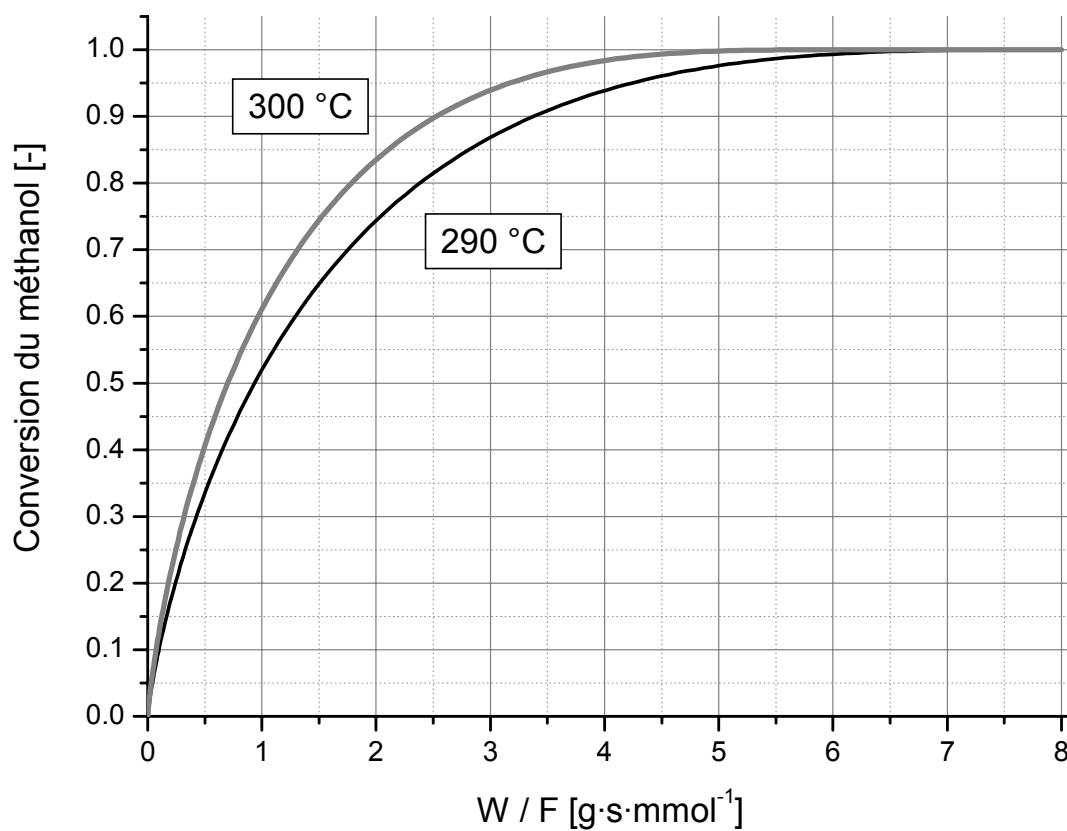


Annexe A2 : Conversion du méthanol pour la réaction de steam reforming en fonction du temps de passage modifié pour les températures de 230 °C, 240 °C et 250 °C.

$Me = 1.2$, $Mi = 0.45$, $k(200\text{ °C}) = 5.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



Annexe A3 : Conversion du méthanol pour la réaction de steam reforming en fonction du temps de passage modifié pour les températures de 260 °C, 270 °C et 280 °C.
 $Me = 1.2$, $Mi = 0.45$, $k(200\text{ °C}) = 5.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



Annexe A4 : Conversion du méthanol pour la réaction de steam reforming en fonction du temps de passage modifié pour les températures de 290 °C et 300 °C.

$$Me = 1.2, Mi = 0.45, k(200\text{ °C}) = 5.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

11 Liste des symboles

$a(t)$	-	Activité en fonction du temps
Bo	-	Nombre de Bodenstein
C	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Concentration
d	m	Diamètre
D	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Coefficient de diffusion
DaI	-	Premier nombre de Damköhler
$E(\theta)$	-	Distribution de temps de séjour adimensionnelle
F	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Débit molaire
Faraday	$C \cdot \text{mol}^{-1}$	Constante de Faraday
I	A	Courant électrique
j_m	-	Facteur de transfert de masse
k_m	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Coefficient de transfert de masse
k	$\text{mol}^{0.4} \cdot (\text{m}^3)^{0.6} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Constante de vitesse
K	-	Constante d'équilibre
L	m	Longueur caractéristique
Me	-	Rapport molaire eau/méthanol
Mi	-	Rapport molaire eau/inerte
Mo	-	Rapport molaire oxygène/méthanol
n	-	Ordre partiel de réaction
n_{e^-}	-	Nombre d'électrons
P	W	Puissance
Q	$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Débit volumique
r	m	Rayon
r_0	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	Vitesse de réaction initiale
\mathfrak{R}	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$	Vitesse de réaction
R	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	Vitesse de réaction
Re	-	Nombre de Reynolds
S	-	Sélectivité
Sc	-	Nombre de Schmidt
Sh	-	Nombre de Sherwood
t	s	Temps
u_∞	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Vitesse débitante
U	V	Tension
V_R	m^3	Volume réactionnel
W	g	Masse de catalyseur

x	-	Fraction molaire
X	-	Conversion
z	m	Position
Z	-	Position adimensionnelle

Indices

ax		Axiale
D		Diffusion
i		Espèce i
m		Moléculaire
p		Particule
s		Sortie
t		Tube
0		Entrée, initial

Exposants

e		Effectif
s		Surface
D		Désactivation

Lettres grecques

α	-	Coefficient d'expansion volumique
χ	-	Facteur de forme
ε	-	Fraction vide du lit catalytique
η	-	Efficacité
μ	Pa · s	Viscosité
ν	-	Coefficient stoechiométrique
ρ	kg · m ⁻³	Masse volumique
θ	-	Temps adimensionnel
τ	s	Temps de passage

Abréviations

SR		Relatif au steam reforming
TOX		Relatif à l'oxydation totale

Pierre Reuse
pierre.reuse@a3.epfl.ch

Nationalité suisse
28 ans, célibataire

Formation

2000 – 2003	Doctorat à l'EPFL, Laboratoire du Génie de la Réaction Chimique, sur la production d'hydrogène dans un réacteur microstructuré, en collaboration avec plusieurs entreprises et universités allemandes.
1993 – 2000	Ingénieur chimiste diplômé EPF Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Travail pratique de diplôme : Hydroxylation du benzène catalysée par des zéolites déposées sur grilles métalliques.
1999	Certificat d'expert fédéral en radioprotection.

Expérience professionnelle

2002 – 2003	Responsable des Travaux Pratiques en Génie Chimique 4 ^{ème} année.
2001, 2002	Assistant de cours, Technique de réaction, Prof. A. Renken.
1999	Assistant de cours, Développement de procédés.

Langues

Français	Langue maternelle.
Allemand	Bonnes connaissances – discussion avec les partenaires allemands du projet de doctorat.
Anglais	Bonnes connaissances – rédaction d'articles.
Italien	Compréhension.

Articles publiés

Reuse, P., P. Tribolet, L. Kiwi-Minsker & A. Renken, *Catalyst Coating in Microreactors for Methanol Steam Reforming: Kinetics*. Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology, Strasbourg, 2001, Springer ; 322-331.

Louis, B., P. Reuse, L. Kiwi-Minsker & A. Renken, *Synthesis of ZSM-5 coatings on stainless steel grids and their catalytic performance for partial oxidation of benzene by N₂O*, Applied Catalysis A : General 2001 **210** (1-2) p. 103-109.

Louis, B., L. Kiwi-Minsker, P. Reuse & A. Renken, *ZSM-5 coatings on stainless steel grids in one-step benzene hydroxylation to phenol by N₂O. Reaction kinetics study*, Industrial and Engineering Chemical Research, 2001. **40**: p. 1454-1459.

Présentations orales

Pierre Reuse, Lioubov Kiwi-Minsker & Albert Renken, *Wasserstoffherzeugung in Mikrosystemen. Catalyst screening and kinetics*, 3. Projektgruppensitzung « Mikroreaktorsysteme in der chemischen Technik » 3 mai 2001 DECHEMA Haus, Frankfurt am Main, Allemagne.

Pierre Reuse & Albert Renken, *Microchannels Reactor for Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol*. 6th International Conference on Microreaction Technology, 10-14 mars 2002, La Nouvelle-Orléans, Etats-Unis d'Amérique.

Pierre Reuse & Albert Renken. Katja Haas-Santo, Oliver Görke & Klaus Schubert, *Hydrogen Production for Fuel Cell in an Autothermal Microstructured Reactor*, 7th International Conference on Microreaction Technology, 7-10 septembre 2003, Lausanne, Suisse.

Présentation de poster

Pierre Reuse, Pascal Tribolet, Lioubov Kiwi-Minsker & Albert Renken, *Catalyst Coating in Microreactors for Methanol Steam Reforming: Kinetics*. 5th International Conference on Microreaction Technology, 27-30 mai 2001, Strasbourg, France.

Communications

Toutes ces communications ont été faites dans le cadre des réunions de coordination du projet impliquant le présent travail de doctorat.

Pierre Reuse, Lioubov Kiwi-Minsker & Albert Renken, *Hydrogen production in a microsystem*, 31 juillet 2000, Munich, Allemagne.

Pierre Reuse, Pascal Tribolet, Lioubov Kiwi-Minsker & Albert Renken, *Catalyst activity for the steam-reforming and the total combustion of methanol*, 11 décembre 2000, Karlsruhe, Allemagne.

Pierre Reuse, Lioubov Kiwi-Minsker & Albert Renken, *Kinetics and reactor dimensioning*, 4 mai 2001, Francfort, Allemagne

Pierre Reuse & Albert Renken, *Hydrodynamics of the microstructured reactor K1*, 26 octobre 2001, Lausanne, Suisse

Pierre Reuse & Albert Renken, *Microstructured reactor performance*, 27 février 2002, Berlin, Allemagne

Pierre Reuse & Albert Renken, *Kinetic modelling and activity*, 21 juin 2002, Tübingen, Allemagne.

Pierre Reuse & Albert Renken, *Catalyst deactivation and autothermal reactor*, 14 octobre 2002, Munich, Allemagne.

Pierre Reuse & Albert Renken, *Synergetic effect between the total oxidation and the steam reforming of methanol*, 31 janvier 2003, Munich, Allemagne.